



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 ⁶ : B01J 20/10, 20/12, C11B 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26005 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. August 1996 (29.08.96)
--	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00672
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 1996 (17.02.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 05 579.9 18. Februar 1995 (18.02.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUCKL, Wolfgang [DE/DE]; Hopfenstrasse 14, D-85413 Hörgertshausen (DE). EBERT, Hermann [DE/DE]; Mathes-Deutsch-Weg 8, D-84036 Landshut (DE). EICKE, Helmut [DE/DE]; Blütenstrasse 10, D-85368 Moosburg (DE). SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am Strogenkanal 10, D-83465 Langenpreising (DE). ZSCHAU, Werner [DE/DE]; Burgselberg 4, D-82237 Steinebach (DE). HÄHN, Reinhard [DE/DE]; Birkenweg 12, D-84186 Vilsheim (DE).

(74) Anwälte: SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: 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: ADSORBENT FOR TREATMENT OF OILS AND/OR FATS

(54) Bezeichnung: ADSORBENS ZUR BEHANDLUNG VON ÖLEN UND/ODER FETTEN

(57) Abstract

Described is an adsorbent based on an inorganic carrier material with exchangeable mono- and bivalent cations, characterized in that the surface to volume ratio of the carrier material is $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, its cation exchangeability is $30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, its pore volume is $> 0.15 \text{ ml/g}$, the pH value of an aqueous suspension of 8 g carrier material in $100 \text{ ml H}_2\text{O}$ is < 7.5 , and in that at least 60% , preferably 70% , of the exchangeable mono- and/or bivalent cations are exchanged by cations acting as Lewis acids, preferably Al^{3+} cations.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Adsorbens auf der Basis eines anorganischen Trägermaterials mit austauschfähigen ein- und zweiwertigen Kationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die spezifische Oberfläche des Trägermaterials $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, seine Kationenumtauschfähigkeit $> 30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, sein Porenvolumen $> 0.15 \text{ ml/g}$ ist, der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in $100 \text{ ml H}_2\text{O}$ $< 7,5$ ist, und daß mindestens 60% , vorzugsweise mindestens 70% , der austauschfähigen ein- und/oder zweiwertigen Kationen durch als Lewis-Säuren wirkende Kationen, vorzugsweise Al^{3+} -Kationen, ausgetauscht sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Adsorbens zur Behandlung von Ölen und/oder Fetten

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Adsorbens, das insbesondere zur Behandlung von mineralischen, pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, insbesondere zur Entfernung von Farbstoffen, geeignet ist.

Adsorbentien mit austauschfähigen Kationen sind für diesen Zweck bereits bekannt, sie gehören insbesondere drei Gruppen an:

1. Naturaktiven Bleicherden.

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts werden sogenannte "Fullererden" zur Reinigung von pflanzlichen Ölen, tierischen Fetten und Mineralölen verwendet. Hierunter sind Bentonite (insbesondere Ca-Bentonite) bevorzugt saurer Genese, aber auch natürliche Gemische aus Palygorskit und Smektit ebenfalls bevorzugt mit saurer Genese zu verstehen. Diese naturaktiven Tone werden

in der Regel nur getrocknet und vermahlen. Bezüglich ihrer Bleichaktivität in Pflanzen- und Mineralölen besteht somit eine große Abhängigkeit zu den naturgegebenen Eigenschaften. Gegebenenfalls werden diese Tone mit geringen Mengen Säure modifiziert, wodurch sich die Adsorptionswirkung in Grenzen optimieren läßt (EP-A-0 398 636).

2. Säureaktivierte Bentonite

Seit etwa 1908 sind säureaktivierte Bentonite auf dem Markt, die sich in der Wirkung den natürlichen "Fullererden" überlegen zeigten (O. Eckart, Die Bleicherde, Seite 9, (1929) Verlag Serger + Hempel, Braunschweig). Säureaktivierte Bentonite (Bleicherden) werden durch Kochen von Bentonitsuspensionen mit Mineralsäuren (z.B. H_2SO_4 , HCl) hergestellt.

Das Hauptmineral Montmorillonit des Rohstoffs Bentonit ist ein natürliches, quellfähiges Schichtsilicat, das aus stapelförmig übereinander angeordneten Silicatlamellen aufgebaut ist. Jede Lamelle besteht aus zwei (SiO_4) -Tetraederschichten, zwischen denen sich eine $(Al(OH)_4O_2)$ -Oktaederschicht befindet. Montmorillonit ist ein sogenanntes dioktaedrisches Schichtsilicat, d. h. von drei möglichen Oktaederlücken sind nur zwei mit Al-Ionen besetzt. Die Al-Ionen in den Oktaederlücken können durch zweiwertige Kationen, wie Mg-Ionen, isomorph ersetzt sein. Der Ersatz des dreiwertigen Al-Ions durch das zweiwertige Mg-Ion führt zu einer negativen Überschußladung im Kristall. Diese negative Überschußladung wird zwischen den Silicatlamellen durch Kationen wie Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ausgeglichen, so daß insgesamt Elektroneutralität besteht. Die zwischen den Schichten befindlichen Kationen sind durch andere Kationen austauschbar weshalb Bentonite Kationenaustauscher sind.

Bei der Säureaktivierung erfolgt der Säureangriff in der Oktaederschicht der Silicatlamelle. Hierbei werden die in der Oktaederschicht befindlichen Kationen, wie Al^{3+} , Mg^{2+} und Fe^{3+}

herausgelöst. Die austauschfähigen Kationen bestehen nach der Säureaktivierung im wesentlichen aus Al^{3+} -Ionen (20-50% der Ionenumtauschfähigkeit (IUF)), Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen (etwa 30%) und Fe^{3+} -Ionen (etwa 10%). Zwischen 10% und 20% der austauschfähigen Kationen liegen als H_3O^+ vor, das durch die Säurebehandlung eingetauscht wurde. Je nach Säurebehandlung kann sich das Verhältnis der austauschfähigen Kationen etwas ändern, jedoch ist es nicht möglich, den Anteil an austauschbaren Al^{3+} (ausgedrückt in % von der Gesamt-IUF) wesentlich über 50% zu erhöhen.

Nach der Säureaktivierung verbleibt ein Kern, der noch die Montmorillonitstruktur aufweist und der von einer Schicht aus amorpher Kieselsäure (vormals Tetraederschicht der Montmorillonitstruktur) umhüllt ist (vergl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie Bd. 23, Seite 322 (1983)).

Durch den Säureangriff wird die Kationenumtauschfähigkeit des Bentonits je nach Herkunft von 50 bis 120 mVal/100 g Bentonit in Abhängigkeit von der Intensität des Säureangriffs auf etwa 20 bis 80, insbesondere 30 bis 50 mVal/100 g, herabgesetzt, für die der verbleibende Montmorillonit-Kern verantwortlich ist. Als austauschfähige Kationen findet man vorzugsweise Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen zwischen den Schichten. Jeder verwendete Rohstoff weist hinsichtlich der verbleibenden Kationenumtauschfähigkeit nach der Säurebehandlung ein Optimum hinsichtlich der Bleichaktivität im Pflanzenöl auf.

Die spezifische Oberfläche steigt je nach Rohstoff zunächst mit zunehmender Säureaktivierung von etwa 40 bis 90 m^2/g auf etwa 180 bis 400 m^2/g an, nimmt aber bei fortschreitendem Säureangriff wieder ab, weil die entstandene amorphe Kieselsäure zu Ketten- und Ringstrukturen vernetzt wird. Die spezifische Oberfläche ist ebenfalls maßgeblich für die Wirkung von Bleicherden in Pflanzenölen und weist ein Optimum auf, das über die Intensität des Säureangriffs beeinflusst wird.

Das Porenvolumen des Rohbentonits wird durch den Säureangriff ebenfalls maßgeblich verändert. Rohbentonite verfügen über ein Porenvolumen $< 0,1$ ml/g, verteilt in Poren mit einem Durchmesser von 0 bis 80 nm. Rohbentonite, welche bereits von Natur aus eine Bleichaktivität zeigen, zeigen Porenvolumina zwischen 0,15 bis 0,3 ml/g. Mit zunehmendem Säureangriff erhöht sich das Porenvolumen vor allem zugunsten kleiner Poren bis zum Durchmesser von 14 nm. In diesem Bereich kann auch eine zunehmende Bleichaktivität in Pflanzenölen erreicht werden. Mit fortschreitender Säureaktivierung erhöht sich der Anteil der größeren Poren (>25 nm Porendurchmesser) zu Lasten der kleineren Poren. Gleichzeitig wird eine Abnahme der Bleichaktivität beobachtet. Somit nimmt der Grad der Säureaktivierung auch über das Porenvolumen Einfluß auf die Bleichaktivität des Adsorptionsmittels.

Somit ergibt sich für die Herstellung von säureaktivierter Bleicherde der Schluß, daß eine gute Bleichaktivität in Pflanzenölen nur dann erhalten wird, wenn der Säureangriff so geführt wird, daß im Produkt ein Optimum an Ionenumtauschfähigkeit, spezifischer Oberfläche und Porenvolumen erzeugt wird.

Die Anwesenheit von H^+ -Ionen und Al^{3+} -Ionen gilt als eines der wesentlichen Kriterien zur Beurteilung einer guten Bleicherde. Diese Ionen werden im Verlauf der Behandlung mit Säure zwischen die Schichten eingetauscht. Dies geschieht in der Weise, daß Al^{3+} mit Säure zunächst aus dem Montmorillonitkristall herausgelöst wird, um dann zum Teil zwischen die Schichten über eine Kationenaustauschreaktion eingetauscht zu werden. Der Eintausch der H_3O^+ -Ionen erfolgt direkt bei der Säurezugabe.

Es besteht ein Bedarf, die Wirksamkeit von Bleicherden in Pflanzenölen weiter zu erhöhen, um geringere Einsatzmengen im Öl zu ermöglichen.

3. Synthetische Bleicherden

Die EP-A-0 269 173 beschreibt die Herstellung von synthetischen, thermisch regenerierbaren Bleichmitteln und deren Verwendung zur Bleichung von Pflanzenölen. Aus Na-Silicat und H_2SO_4 wird ein Hydrogel hergestellt, dem während der Kristallisation $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung zugesetzt wird. Das Produkt wird getrocknet und calciniert. Die hohe Ionenumtauschfähigkeit (IUF) des Produktes beträgt 43 mVal/100 g, wobei 32% auf Na^+ -Ionen, 65% auf Al^{3+} -Ionen und 4% auf Ca^{2+} -Ionen entfallen. Eine Erhöhung des Anteils der Al^{3+} -Ionen durch eine Lenkung der Synthese ist nicht möglich. Die Bleichaktivität des Produktes in Leinöl und Sojaöl ist akzeptabel, jedoch ist das Bleichmittel nicht für die Behandlung von Palmöl geeignet.

In der DE-A-2 036 819 sind Metallsilicate als synthetische Bleichmittel beschrieben. Beispielsweise wird ein Al-Silicat durch Erhitzen von $Al_2(SO_4)_3$ mit Wasserglas hergestellt. Die Fällungsprodukte, die hauptsächlich aus den Metallhydroxiden bestehen, werden durch Trocknung in Metalloxide umgewandelt, welche dann vermahlen werden. Die Zusammensetzung ist durch den Fällungsprozeß in engen Grenzen festgelegt, wobei ein nach der Synthese stattfindender Ionenaustausch nicht beschrieben wird. Das Bleichmittel zeigt in Leinöl und Sojaöl eine akzeptable Bleichaktivität, nicht jedoch in Palmöl.

Aus Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 23, (1977) sind die wichtigsten Tone und Tonminerale zur Herstellung von Bleicherden, sowie die Eigenschaften von Bleicherde und ihre Verwendung zur Raffination von Ölen beschrieben. Es werden zwar allgemeine Bemerkungen zur Ionenumtauschfähigkeit von Bleicherden gemacht; über die Zusammensetzung, geschweige denn über die Wirkung verschiedener Zwischenschichtkationen werden keine Aussagen gemacht. Insbesondere finden sich keine Hinweise auf die Einlagerung von dreiwertigen Ionen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Bleichwirkung von natürlichen Bleicherden, säureaktivierten Smektiten und synthetischen Bleicherden zu verbessern, insbesondere was die Bleichung von Palmöl betrifft.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Bleichaktivität dieser Substanzen, denen die Fähigkeit zum Ionenaustausch gemeinsam ist, verbessert werden kann, indem als Lewis-Säuren wirkende Kationen, insbesondere Al^{3+} -Kationen, in die austauschfähigen Stellen eingetauscht werden. Des weiteren können beispielsweise folgende, als Lewis-Säuren wirkende Kationen eingetauscht werden: $\text{Zr}^{3+/4+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$, Zn^{2+} , $\text{Ti}^{3+/4+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , B^{3+} , $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Adsorbens auf der Basis eines anorganischen Trägermaterials mit austauschfähigen ein- und zweiwertigen Kationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die spezifische Oberfläche des Trägermaterials $>100 \text{ m}^2/\text{g}$, seine Kationenumtauschfähigkeit $>30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, sein Porenvolumen $>0,15 \text{ ml/g}$ ist, der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H_2O $<7,5$ ist und daß mindestens 60, vorzugsweise mindestens 70%, der austauschfähigen ein- und/oder zweiwertigen Kationen durch als Lewis-Säuren wirkende Kationen, insbesondere Al^{3+} -Kationen, ausgetauscht sind.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Adsorbentien können u.a. verwendet werden

1. Naturaktive Tone auf Smektitbasis mit einer spezifischen Oberfläche von $>100 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Kationenumtauschfähigkeit von $>30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, einem Porenvolumen ($d=0-80 \text{ nm}$) von $>0,15 \text{ ml/g}$, wobei der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H_2O $<7,5$ ist.

2. Säureaktivierte Tonminerale auf Smektitbasis mit einer spezifischen Oberfläche von $>200 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Kationenumtauschfähigkeit von 30 bis 50 mVal/100 g, einem Porenvolumen ($d = 0-80 \text{ nm}$) von $>0,25 \text{ ml/g}$, wobei der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H_2O etwa 2 bis 6 beträgt.

3. Synthetische Bleicherden auf der Grundlage eines Aluminiumsilicats, das beispielsweise nach folgenden Methoden herstellbar ist:

- a) Umsetzung eines Aluminiumsalzes mit Wasserglas (Na-Silicat) in der Siedehitze; oder
- b) Herstellung eines Hydrogels aus Na-Silicat und Schwefelsäure, wobei ein Aluminiumsalz zum Hydrogel zugegeben wird.

Das Aluminiumsilicat hat eine spezifische Oberfläche von $>300 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 300 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Kationenumtauschfähigkeit von etwa 30 bis 60 mVal/100 g, ein Porenvolumen von $>0,2 \text{ ml/g}$, wobei der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H_2O 3 bis 6 beträgt.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen Adsorbens, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Trägermaterial mit der Lösung eines Salzes mit einem als Lewis-Säure wirkenden Kation (nachstehend der Einfachheit halber als "Lewis-Säure-Kation" bezeichnet) behandelt, wobei der molare Überschuß an Lewis-Säure-Kationen mindestens das 2-fache der Kationenumtauschfähigkeit des Trägermaterials beträgt, worauf man die überschüssige Salzlösung entfernt, den Rückstand wäscht, trocknet und gegebenenfalls calciniert.

Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß man den mit Lewis-Säure-Kationen beladenen Rückstand wäscht, bis der Gehalt an freien Kationen im Waschwasser $<100 \text{ mg/Liter}$ ist.

Der Eintausch der Lewis-Säure-Kationen erfolgt im allgemeinen durch Dispergieren der Ausgangsmaterialien in Wasser und Zugabe von Lewis-Säure-Salzen im Überschuß. Nach einer ausreichenden Kontaktzeit, bevorzugt bei höherer Temperatur, wird filtriert und gewaschen. Danach wird das erhaltene Adsorbens getrocknet, vermahlen und gegebenenfalls (insbesondere bei synthetischen Bleicherden) calciniert. Die so behandelten Adsorbentien weisen 60 bis 90 %, vorzugsweise 70 bis 90% der Gesamt-Ionenumtauschfähigkeit in Form von umtauschfähigen Lewis-Säure-Kationen, insbesondere Al^{3+} -Ionen, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Kationen aus der oben genannten Gruppe auf.

Durch diese Behandlung wird eine signifikante Verbesserung der Bleichaktivität des Adsorbens in Pflanzenölen, insbesondere in Leinöl und Palmöl festgestellt, was in der Praxis bedeutet, daß das Adsorbens in geringeren Einsatzmengen verwendet werden kann. Die durch den Eintausch von Lewis-Säure-Kationen erhöhte Lewis-Acidität scheint bei der Ölbleiche eine wichtige Rolle zu spielen.

Voraussetzung ist jedoch, daß anhaftende, überschüssige Salze durch intensives Waschen entfernt werden, damit die Poren des Adsorptionsmittels nicht belegt werden.

Bei den synthetischen Bleicherden erfolgt der Ionenumtausch nach der Synthese des Aluminiumsilicats durch Redispergieren an einer Salzlösung mit Lewis-Säure-Kationen mit einem Kationenüberschuß über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 8 Stunden, vorzugsweise über einen Zeitraum von 20 Minuten bis 2 Stunden, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 95°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C. Nach dem Eintausch der Lewis-Säure-Kationen wird das Produkt im allgemeinen filtriert, in H_2O redispergiert, nochmals filtriert und mit H_2O gewaschen. Das gewaschene Produkt wird getrocknet, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, und gegebenenfalls bei etwa 600 bis 850°C calci-

niert. Das calcinierte Produkt wird im allgemeinen gemahlen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner der Verwendung des erfindungsgemäßen Adsorbens zur Behandlung von pflanzlichen oder tierischen Ölen und/oder Fetten bzw. von Mineralölen.

Die in den Ansprüchen angegebenen Definitonsmerkmale werden wie folgt bestimmt:

1. Spezifische Oberfläche: nach der BET-Methode (Einpunktmethode mit Stickstoff nach DIN 66 131; vorherige Entgasung bei 110°C über 2 Stunden).
2. Ionenumtauschfähigkeit (IUF): 2 g des bei 100°C getrockneten Trägermaterials werden mit 100 ml einer 2-normalen NH_4Cl -Lösung 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach 16-stündigem Stehen wird die Probe abfiltriert und mit etwa 800 ml destilliertem Wasser gewaschen, bis im letzten Waschwasser mit Neßler's Reagens keine NH_4 -Ionen mehr nachgewiesen werden können.

Die gewaschene Probe wird eine Stunde bei 110°C getrocknet, gemahlen, nochmals eine Stunde bei 110°C getrocknet, worauf sie in Schwefelsäure aufgeschlossen und der NH_4 -Gehalt nach Kjehldahl bestimmt wird. Die IUF (mVal/100 g Probe) entspricht dem NH_4 -Äquivalent.

Die Gesamt-IUF sowie der Anteil der austauschfähigen Kationen an der Gesamt-IUF des Adsorbens wird in der gleichen Weise bestimmt.

Nach dieser Methode werden nur die Kationen aus den Zwischengitterplätzen ausgetauscht. Die in den Schichtlamellen gebundenen Kationen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) gehen nicht in Lösung.

3. Porenvolumen: Das Mikroporenvolumen (von Poren mit einem Durchmesser $d = 0$ bis 80 nm) des Adsorbens bzw. des Trägerma-

terials wird dadurch bestimmt, daß man Tetrachlorkohlenstoffdampf auf diese Substanzen einwirken läßt und die Gewichtszunahme durch die Tetrachlorkohlenstoff-Adsorption feststellt. Um Poren mit einem bestimmten Durchmesser zu erfassen, wird der Dampfdruck der Tetrachlorkohlenstoffs durch Zusatz bestimmter Menge an Paraffin zum flüssigen Tetrachlorkohlenstoff erniedrigt. Im einzelnen wird die Bestimmung so durchgeführt, daß eine Probe von 1 bis 2 g in einem Wägegläschen bei 130°C im Trockenschrank getrocknet wird. Das Wägegläschen mit der genau gewogenen Probe wird in einem Vakuum-Exsikkator gestellt, der zur Bestimmung der Poren von 0 bis 80 nm ein Gemisch aus 26 ml Paraffin und 184 ml Tetrachlorkohlenstoff enthält. Der mit graduierte Kühlfalle, Manometer und Vakuum verbundene Exsikkator wird bis zum Sieden des Inhalts evakuiert. Es werden 10 ml Tetrachlorkohlenstoff verdampft und in der Kühlfalle aufgefallen. Sodann läßt man den Exsikkatorinhalt 16 Stunden bei Raumtemperatur ausgleichen, worauf man langsam Luft in den Exsikkator läßt. Das Wägegläschen wird sofort verschlossen und zurückgewogen.

Die Werte werden in mg CCl₄-Adsorption pro g Substanz durch Gewichtszunahme errechnet. Durch Dividieren mit der Dichte des Tetrachlorkohlenstoffs ($d = 1,595 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C) ergibt sich das Porenvolumen in ml/g Substanz:

$$\frac{\text{Gewichtszunahme}}{\text{Einwaage} \times \text{Dichte CCl}_4}$$

4. pH-Wert: Die angegebene Methode ist bei H.A. Benesi, R.U. Bonnar et al., Analytical Chemistry Dez. 1955, Bd. 27, Seite 1963, beschrieben.

8 g Trägermaterial werden in 100 ml entionisiertem Wasser dispergiert. Nach kurzem Aufkochen wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der abgekühlten Suspension wird mit einer pH-Elektrode gemessen.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein naturaktiver Bentonit-Rohton mit folgenden Eigenschaften eingesetzt:

IUF (mVal/100 g)	39
spez. Oberfläche (m ² /g)	150
Porenvolumen (0 - 80 nm, ml/g)	0,3
pH-Wert	5,3

Die Äquivalente der austauschfähigen Kationen sowie die Gesamt-IUF sind in Tabelle I (unter 1 b) angegeben.

100 g Rohton (bezogen auf Trockensubstanz) wurden in 500 ml Wasser dispergiert. Dann wurden 20 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (12-facher molarer Überschuß, bezogen auf Gesamt-IUF) zugegeben. Der pH-Wert wurde mit 2n H_2SO_4 auf pH 2 eingestellt. Die Suspension wurde 1 h bei 50°C gerührt. Es wurde filtriert und 2 x mit je 200 ml H_2O (dest.) gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank getrocknet und vermahlen (Beispiel 1a). Das erhaltene Produkt wurde mit getrocknetem und vermahlenem Rohbentonit (Beispiel 1b) verglichen.

Es wurden die Gesamt-Ionenumtauschfähigkeit (IUF) und der Anteil der austauschfähigen Kationen an der IUF bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	1a	1b
IUF (mVal/100 g)	39	39
austauschf. Na ⁺	< 0,5	0,6
K ⁺	0,8	1,0
Ca ²⁺	5,1	37
Mg ²⁺	3,0	14
Al ³⁺	23,7	2,6
Fe ³⁺	<u>6,6</u>	<u>6,4</u>
Summe der Kationen:	39,7	69,6

Die Summe der IUF der austauschfähigen Kationen bei Beispiel 1a entspricht im Rahmen der Methodengenauigkeit der Gesamt-IUF. Die Summe der eingetauschten Lewis-Säure-Kationen (Al³⁺ und Fe³⁺) beträgt 30,3 mVal/100 g (77% aller austauschfähigen Kationen). Die Summe der IUF der ausgetauschten Kationen bei Beispiel 1b übersteigt die Gesamt-IUF. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Bestimmung der IUF (Rückflußkochen mit NH₄Cl) auch Begleitminerale (z.B. CaCO₃) gelöst werden, deren Kationen sich zusätzlich zu den ausgetauschten Kationen im Filtrat wiederfinden (vorwiegend Ca²⁺). Dies ist bei Beispiel 1a nicht der Fall, weil die löslichen Kationen bereits bei der Behandlung mit der sauren Aluminiumsulfatlösung gelöst und anschließend abfiltriert werden. Bei Beispiel 1b beträgt die Summe der Lewis-Säure-Kationen (Al³⁺ und Fe³⁺) 9,0 mVal/100g (23% aller austauschfähigen Kationen).

Bleichversuche

Bleichung von Leinöl

80 g filtrierte, rohes Leinöl werden in ein 250 ml-Becherglas eingewogen. Nach dem Eintragen von 2,5% Adsorbens wird 30 min im siedenden Wasserbad erwärmt.

Dann wird über eine Vakuumfilternutsche filtriert. Das Öl wird abschließend noch durch ein Faltenfilter filtriert.

Zur Bewertung der Bleichwirkung wird das Öl am Photometer (Hitachi U-1000-Spektralphotometer) bezüglich Transmission bei 460 nm vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Bleichwirkung in Leinöl

	Transmission (%), 460 nm
Beispiel	Küvette: 1 cm

1a	19
1b	11

Bleichung von Palmöl

80 g rohes, filtrierte Palmöl (bei etwa 50°C geschmolzen) werden in einem 250 ml-Dreihalskolben vorgelegt. Zum Öl werden 2,5 % Bleichmittel gegeben. Nun wird ein Vakuum von 50 mbar eingestellt. Unter Rühren wird mit einem Heizpilz auf 120°C

aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wird 30 min weitergerührt. Dann läßt man unter Rühren im Vakuum auf 80°C abkühlen. Anschließend wird über eine Vakuumfilternutsche filtriert und über ein Faltenfilter nachfiltriert.

Die Aufhellung des Öls wurde durch Ermittlung der Lovibond-Farbzahlen ermittelt. Für die Messung wurde eine 5 1/4 "-Küvette verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Beispiel	Lovibond-Farbzahl	
	R (rot)	Y (gelb)
1 a	19	70
1 b	22	70

Das erfindungsgemäße Adsorbens (Beispiel 1a) zeigt einen besseren Rotwert als das Trägermaterial (Beispiel 1b).

Beispiel 2

100 g Filterkuchen einer säureaktivierten Bleicherde mit einer spezifischen Oberfläche von 250 m²/g, einer IUF von 31,5 mVal/100 g und einem Porenvolumen von 0,35 ml/g (Filtergut-Vorprodukt von Tonsil Optimum[®], Süd-Chemie AG) werden in 500 ml einer 4 %-igen Al₂(SO₄)₃-Lösung suspendiert (12-facher molarer Überschuß, bezogen auf Gesamt-IUF). Der pH-Wert wird mit H₂SO₄ auf 2 eingestellt. Die Suspension wird 1 h bei 50°C gerührt und anschließend

- a) 2 x mit je 200 ml H₂O (dest.) gewaschen (Beispiel 2a)
- b) nicht gewaschen (Beispiel 2b)

Zum Vergleich wurde ein Teil des Filterkuchens zurückbehalten (Beispiel 2c). Die Produkte wurden im Trockenschrank 1 Stunde bei 110°C getrocknet und vermahlen. Es wurden die Äquivalente der austauschfähigen Kationen sowie die Gesamt-IUF bestimmt.

Tabelle IV

Gesamt-IUF und austauschfähige Kationen

	Filterkuchen		
	2 c	2 a	2 b
IUF (mVal/100g)	32	31,5	31,9
austauschf. Na ⁺	0,76	< 0,5	< 0,5
K ⁺	0,61	< 0,5	0,62
Ca ²⁺	7,44	0,77	1,33
Mg ²⁺	4,10	0,84	1,11
Fe ³⁺	2,59	2,58	3,15
Al ³⁺	16,74	28,55	62,06
Summe der Kationen	32,24	32,74	68,27
pH-Wert	3,1	3,0	2,1

Die Gesamt-IUF aller Proben ist mit etwa 32 mVal/100g unverändert. Der Anteil der austauschfähigen Al³⁺-Ionen im Bleicherde-Filterkuchen (2c) beträgt etwa 50%. Der Anteil der austauschfähigen Ca²⁺-Ionen beträgt 23%, der Anteil der austauschfähigen Mg²⁺-Ionen 13% und der der austauschfähigen Fe³⁺-Ionen 8%. Nach dem Ioneneintausch von Al³⁺ und nachfolgendem Waschen (2a) sind folgende Ionen im angegebenen Prozentsatz enthalten:

- 16 -

Al ³⁺ :	89	%
Fe ³⁺ :	8	%
Mg ²⁺ :	2,6	%
Ca ²⁺ :	<u>2,4</u>	%
	102	%

Der Überschuß von 2% liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Bei der Probe von Beispiel 2b zeigt sich ein beträchtlicher Überschuß an Al³⁺, d.h. es haftet überschüssiges Al-Salz an der Oberfläche der Bleicherde an und täuscht eine hohe Al³⁺ IUF vor. Das Al-Salz belegt die zur Bleichung von Ölen benötigten Poren.

Die Proben aus 2a, 2b und 2c werden wie folgt zur Ölbleichung verwendet:

- Leinöl: Einzelheiten zur Bleichprozedur siehe Beispiel 1.
- Palmöl, roh, wird vorgelegt. Zugabe von 1,5 % Bleicherde. Behandlung bei T = 120°C, t = 30 min, p = 50 mbar), Einzelheiten zur Bleichprozedur siehe Beispiel 1.
- Sojaöl, entschleimt, wird vorgelegt. Zugabe von 0,5 % Bleicherde. Behandlung bei T = 90°C, t = 30 min, p = 20 mbar
- Rapsöl, entschleimt, wird vorgelegt. Zugabe von 0,5 % Bleicherde. Behandlung bei T = 110°C, t = 30 min, p = 20 mbar.

Die behandelten Öle werden abgekühlt, das Reaktionsgefäß belüftet und filtriert. Die erhaltenen Öle werden am Lovibond-Gerät bzw. am Photometer (Leinöl) vermessen:

Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle VBleichwirkung

Probe		2 c	2 a	2 b
Leinölbleichung				
Transmission (%)	(460 nm)	44	49	44
Palmölbleichung		(120°C 50 mbar 30 min)		
Lovibond	rot	27	21	26
	gelb	70	63	70
Sojaölbleichung		(90°C 20 mbar 30 min)		
Lovibond	rot	4,3	4,1	4,4
	gelb	70	70	70
ppm (Chlorophyll A)		0,16	0,16	0,15
Rapsölbleichung		(110°C 20 mbar 30 min)		
Lovibond	rot	3,3	3,0	3,2
	gelb	70	69	63
ppm (Chlorophyll A)		0,12	0,11	0,13

Die Probe 2a ist der Bleichwirkung der Probe 2c in allen Ölen überlegen. Dies ist bei Palmöl und Leinöl besonders signifikant. Die Probe 2b zeigt keine Verbesserung gegenüber der Probe 2c. Dies belegt die Notwendigkeit des Waschens nach dem Ioneneintausch, da ansonsten das überschüssige Al-Salz die Poren der Bleicherde belegt und sich der positive Effekt des Al^{3+} -Eintausches und die Herabsetzung des Porenvolumens bezüglich der resultierenden Bleichaktivität gegenseitig aufheben.

Beispiel 3

100 g Filterkuchen einer säureaktivierten Bleicherde mit einer spezifischen Oberfläche von $250 \text{ m}^2/\text{g}$, einer IUF von $29 \text{ mVal}/100 \text{ g}$ und einem Porenvolumen von $0,35 \text{ ml/g}$ (Filtergut-Vorprodukt von Tonsil Optimum[®], Süd-Chemie AG) werden in 500 ml einer 2,45 %-igen ZnCl_2 -Lösung suspendiert (13-facher molarer Überschuß).

Der pH-Wert wird mit H_2SO_4 auf 2 eingestellt. Die Suspension wird 1 h bei 50°C gerührt und anschließend

- a) 2 x mit je 200 ml H_2O (dest.) gewaschen (Beispiel 3a)
- b) nicht gewaschen (Beispiel 3b)

Zum Vergleich wurde ein Teil des Filterkuchens zurückbehalten (Beispiel 3c). Die Produkte wurden im Trockenschrank 1 Stunde bei 110°C getrocknet und vermahlen. Es wurden die Äquivalente der austauschfähigen Kationen sowie die Gesamt-IUF bestimmt.

Tabelle VIGesamt-IUF und austauschfähige Kationen

Filterkuchen

	3 c	3 a	3 b
IUF (mVal/100g)	29	29	29
austauschf. Na ⁺	< 0,5	< 0,5	< 0,5
K ⁺	0,6	0,6	0,6
Ca ²⁺	6,8	2,8	1,6
Mg ²⁺	4,3	1,6	1,3
Fe ³⁺	0,9	0,9	0,9
Al ³⁺	12,5	12,7	12,1
Zn ²⁺	< 0,5	8,3	34,2
Summe der Kationen	<26,1	<27,4	<51,2
pH-Wert:	3,0	2,9	2,9

Die Proben aus 3a, 3b und 3c werden wie folgt zur Ölbleichung verwendet:

- Leinöl: Einzelheiten zur Bleichprozedur
vergl. Beispiel 1
- Palmöl: Bleichbedingungen wie bei Beispiel 2.
Einzelheiten zur Bleichprozedur
vergl. Beispiel 1
- Rapsöl: Bleichbedingungen wie bei Beispiel 2.
Einzelheiten siehe Bleichprozedur
vergl. Beispiel 1

Die Ergebnisse sind in Tabelle VII angegeben.

Tabelle VIIBleichwirkung

Probe		3 c	3 a	3 b
Leinölbleichung				
Transmission (%)	(460 nm)	36	40	31
Palmölbleichung		(90°C, 20 mbar, 30 min)		
Lovibond	rot	18,5	17,2	21,1
	gelb	70	70	63
Rapsölbleichung		(110°C 20 mbar 30 min)		
Lovibond	rot	3,2	2,6	2,9
	gelb	70	70	70

Die Probe 3a ist in der Bleichwirkung der Probe 3c in allen Ölen überlegen. Die Probe 3b zeigt gegenüber der Probe 3c in Leinöl und Palmöl eine Verschlechterung, in Rapsöl eine Verbesserung, die jedoch an Probe 3a nicht heranreicht. Auch hier zeigt sich der entscheidende Einfluß des Waschprozesses.

Beispiel 4

In Anlehnung an Beispiel 9 aus der DE-A-2 036 818 wird ein für die Bleichung von Pflanzenölen geeignetes synthetisches Adsorbens wie folgt hergestellt:

5,6 kg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 14 Liter H_2O (dest.) gelöst und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 30 min werden 2,4 kg Wasserglaslösung (37/40 °Bé), gelöst in 14 Liter H_2O (dest.), langsam zudosiert. Es wird 4 h unter Rückflußko-

chen weitergerührt.

Das Flokkulat wird filtriert und gewaschen. Das erhaltene Filtergut wird in 2 Hälften geteilt: Die erste Hälfte wird in etwa 10 Liter H₂O suspendiert und sprühgetrocknet (Beispiel 4a, Vergleichsbeispiel). Die zweite Hälfte wird analog zu Beispiel 1 und 2 in einer 4 %-igen Al₂(SO₄)₃-Lösung suspendiert und eine Stunde unter Rühren auf 50°C erwärmt. Dann wird filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet (Beispiel 4b, Erfindungsbeispiel). Beide Produkte wurden abschließend bei 700°C eine Stunde calciniert, abgekühlt und vermahlen.

Es werden die Äquivalente der austauschfähigen Kationen sowie die Gesamt-IUF bestimmt:

Tabelle VIII

	4a	4b
IUF (mVal/100g)	54	54
austauschfähige Kationen		
Ca ²⁺	2	1
Mg ²⁺	2	1
Al ³⁺	25	44
Na ⁺	26	7
Summe der Kationen	55	53
pH-Wert	4,0	3,1

Bleichversuche

Die Produkte 4a und 4b werden zur Bleichung von Leinöl, Palmöl und Rapsöl eingesetzt:

Leinöl

T = 100°C, t = 30 min, 2,5 % Bleichmittel

Palmöl

T = 120°C, t = 30 min, p = 50 mbar, 2,5 % Bleichmittel

Rapsöl

T = 110°C, t = 30 min, p = 20 mbar, 0,5 % Bleichmittel

Einzelheiten über die Durchführung der experimentellen Bleichung finden sich in den Beispielen 1 bis 3.

Die Ergebnisse sind in Tabelle XI angegeben.

Tabelle XI

	4a	4b
Leinölbleichung		
(%) Transmission) (460 nm)	47	53
Palmölbleichung		
Lovibond rot (R)	40	36
gelb (Y)	70	57
Rapsölbleichung		
Lovibond rot (R)	5,3	4,3
gelb (Y)	70	70

Der Vergleich zwischen den Proben 4a und 4b zeigt eindeutig bessere Bleicheigenschaften des Produktes, bei dem Al³⁺-Ionen eingetauscht wurden.

Patentansprüche

1. Adsorbens auf der Basis eines anorganischen Trägermaterials mit austauschfähigen ein- und zweiwertigen Kationen, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche des Trägermaterials $>100 \text{ m}^2/\text{g}$, seine Kationenumtauschfähigkeit $>30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, sein Porenvolumen $>0,15 \text{ ml/g}$ ist, der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H_2O $<7,5$ ist, und daß mindestens 60%, vorzugsweise mindestens 70% der austauschfähigen ein- und/oder zweiwertigen Kationen durch als Lewis-Säuren wirkende Kationen, vorzugsweise Al^{3+} -Kationen, ausgetauscht sind.
2. Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial einen naturaktiven Ton auf Smektitbasis mit einer spezifischen Oberfläche von $>100 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Kationenumtauschfähigkeit von $>30 \text{ mVal}/100 \text{ g}$, einem Porenvolumen von $>0,15 \text{ ml/g}$ darstellt, und der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml Wasser einen pH-Wert von $<7,5$ hat.
3. Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein säureaktiviertes Tonmineral auf Smektitbasis mit einer spezifischen Oberfläche von $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Kationenumtauschfähigkeit von 30 bis 50 $\text{mVal}/100 \text{ g}$, einem Porenvolumen von $>0,25 \text{ ml/g}$ darstellt und der pH-Wert einer wäßrigen Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml Wasser etwa 2 bis 6 beträgt.
4. Adsorbens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial eine synthetische Bleicherde auf der Grundlage eines Aluminiumsilicats mit einer spezifischen Oberfläche von $>300 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 300 bis 600 m^2/g einer Kationenumtauschfähigkeit von etwa 30 bis 60 $\text{mVal}/100 \text{ g}$, einem Porenvolumen von $> 0,2 \text{ ml/g}$ darstellt, und der pH-Wert einer wäßrigen

Suspension von 8 g Trägermaterial in 100 ml H₂O 3 bis 6 beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung des Adsorbens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trägermaterial mit der Lösung eines Salzes mit einem als Lewis-Säure wirkenden Kation, vorzugsweise mit einer Aluminiumsalzlösung behandelt, wobei der molare Überschuß an Lewis-Säure-Kationen mindestens das 2-fache der Kationenumtauschfähigkeit des Trägermaterials beträgt, worauf man die überschüssige Salzlösung entfernt, den Rückstand wäscht, trocknet und gegebenenfalls calciniert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den mit Lewis-Säure-Kationen beladenen Rückstand wäscht, bis der Gehalt an freien Kationen im Waschwasser < 100 mg/Liter ist.

7. Verwendung des Adsorbens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bzw. des nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6 hergestellten Adsorbens zur Behandlung von pflanzlichen oder tierischen Ölen und/oder Fetten bzw. von Mineralölen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/00672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J20/10 B01J20/12 C11B3/10

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)
IPC 6 B01J C11B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 127 022 (YISSUM RES. DEV.) 13 October 1972 see page 5, line 8 - page 12, line 17 see page 18; example 4 ---	1-3,5,6
A	WO,A,92 19533 (LAPORTE IND.) 12 November 1992 see page 15-17; claims 1-18 ---	1-3,5-7
A	US,A,5 369 069 (SUZUKI) 29 November 1994 see column 9-10; claims 1-10 ---	1
A	EP,A,0 376 406 (UNILEVER) 4 July 1990 see page 8-9; claims 1-24 ---	1,7
A	FR,A,2 103 330 (SUD-CHEMIE) 7 April 1972 cited in the application see page 16; claims 1-6 -----	1,4

☐ 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

6 June 1996

Date of mailing of the international search report

20-06-1996

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

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/00672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2127022	13-10-72	AU-B- 3809772	26-07-73
		BE-A- 779341	30-05-72
		CA-A- 968912	10-06-75
		CH-A- 551480	15-07-74
		DE-A- 2205254	24-08-72
		GB-A- 1383376	12-02-74
		LU-A- 64793	04-07-72
		NL-A- 7202141	22-08-72
		US-A- 3902886	02-09-75
		US-A- 3725528	03-04-73
WO-A-9219533	12-11-92	AU-B- 1546292	21-12-92
		CA-A- 2108779	25-10-92
		DE-D- 69208871	11-04-96
		EP-A- 0581794	09-02-94
		JP-T- 6506660	28-07-94
		US-A- 5486499	23-01-96
US-A-5369069	29-11-94	JP-B- 6104565	21-12-94
		JP-A- 6127934	10-05-94
		JP-B- 6104566	21-12-94
		JP-A- 6127935	10-05-94
EP-A-376406	04-07-90	AU-B- 625108	02-07-92
		AU-B- 4736689	05-07-90
		CA-A- 2006914	30-06-90
		ES-T- 2053964	01-08-94
		JP-C- 1814547	18-01-94
		JP-A- 2243507	27-09-90
		JP-B- 5025803	14-04-93
		US-A- 5079208	07-01-92
FR-A-2103330	07-04-72	DE-A- 2036819	27-01-72
		GB-A- 1349409	03-04-74
		US-A- 3755183	28-08-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01J20/10 B01J20/12 C11B3/10

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C11B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 127 022 (YISSUM RES. DEV.) 13.Oktober 1972 siehe Seite 5, Zeile 8 - Seite 12, Zeile 17 siehe Seite 18; Beispiel 4 ---	1-3,5,6
A	WO,A,92 19533 (LAPORTE IND.) 12.November 1992 siehe Seite 15-17; Ansprüche 1-18 ---	1-3,5-7
A	US,A,5 369 069 (SUZUKI) 29.November 1994 siehe Spalte 9-10; Ansprüche 1-10 ---	1
A	EP,A,0 376 406 (UNILEVER) 4.Juli 1990 siehe Seite 8-9; Ansprüche 1-24 ---	1,7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20-06-1996

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

Wendling, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 103 330 (SUD-CHEMIE) 7.April 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 16; Ansprüche 1-6 -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2127022	13-10-72	AU-B- 3809772	26-07-73
		BE-A- 779341	30-05-72
		CA-A- 968912	10-06-75
		CH-A- 551480	15-07-74
		DE-A- 2205254	24-08-72
		GB-A- 1383376	12-02-74
		LU-A- 64793	04-07-72
		NL-A- 7202141	22-08-72
		US-A- 3902886	02-09-75
		US-A- 3725528	03-04-73
WO-A-9219533	12-11-92	AU-B- 1546292	21-12-92
		CA-A- 2108779	25-10-92
		DE-D- 69208871	11-04-96
		EP-A- 0581794	09-02-94
		JP-T- 6506660	28-07-94
		US-A- 5486499	23-01-96
US-A-5369069	29-11-94	JP-B- 6104565	21-12-94
		JP-A- 6127934	10-05-94
		JP-B- 6104566	21-12-94
		JP-A- 6127935	10-05-94
EP-A-376406	04-07-90	AU-B- 625108	02-07-92
		AU-B- 4736689	05-07-90
		CA-A- 2006914	30-06-90
		ES-T- 2053964	01-08-94
		JP-C- 1814547	18-01-94
		JP-A- 2243507	27-09-90
		JP-B- 5025803	14-04-93
		US-A- 5079208	07-01-92
FR-A-2103330	07-04-72	DE-A- 2036819	27-01-72
		GB-A- 1349409	03-04-74
		US-A- 3755183	28-08-73