

(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  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/018471 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 15/10 Drosselweg 6, 63755 Alzenau (DE). LATTICH, Jürgen;  
Neugasse 41, 61130 Nidderau (DE). OVERDICK, Ralph;  
Brückenstrasse 3, 65719 Hofheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07408
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juli 2002 (04.07.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, HU, IL, IN, JP,  
KR, MX, NO, PL, SI.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 40 838.2 21. August 2001 (21.08.2001) DE Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder: DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1,  
40474 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: JAKOB, Harald; Meerholzer Strasse 1,  
63594 Hasselroth (DE). HESSBERGER, Waldemar;

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRANULAR COATED SODIUM PERCARBONATE AND PRODUCT OBTAINED  
ACCORDING TO SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GRANULATFÖRMIGEM UMHÜLLTEN NATRIUMPERCAR-  
BONAT UND VERFAHRENGEMÄSS ERHÄLTliches PRODUKT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing granular coated sodium percarbonate with a low TAM value. The sodium percarbonate is produced by fluid bed granulation at a temperature  $T_G$  in the range of from 45 to 75 °C and coating by spraying an aqueous solution that contains at least one coating component in a fluid bed at a temperature  $T_U$  in the range of from 35 to 100 °C. According to the invention, a) after fluid bed granulation but before coating a supplementary drying step is carried out at  $T_{NT}$  of greater than  $T_G$ , or b) fluid bed granulation is carried out in at least two steps at  $T_{G1}$ ,  $T_{G2}$   $T_{Gn}$ , with  $T_{G2}$  or  $T_{Gn}$  being greater than  $T_{G1}$  and no supplementary drying step being required if 2/3 of the granules have been formed at  $T_{G1}$ , or c) supplementary drying is carried out not after granulation but only after coating, namely at  $T_{UNT}$ , with  $T_{UNT}$  being at least 20 °C higher than  $T_G$ .

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat, das einen niedrigen TAM-Wert aufweist. Die Herstellung erfolgt durch Wirbelschichtsprühgranulation bei einer Temperatur  $T_G$  im Bereich von 45 bis 75 °C das Umhüllen durch Aufsprühen einer mindestens eine Hüllkomponente enthaltenden wässrigen Lösung in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur  $T_U$  im Bereich von 35 bis 100 °C. Erfindungsgemäss wird: a) nach der Wirbelschichtsprühgranulation aber vor dem Umhüllen eine Nachtrocknung bei  $T_{NT}$  von grösser  $T_G$  durchgeführt; oder b) die Wirbelschichtgranulation wird mindestens zweistufig bei  $T_{G1}$ ,  $T_{G2}$  ...  $T_{Gn}$  durchgeführt, wobei  $T_{G2}$  bzw.  $T_{Gn}$  grösser als  $T_{G1}$  und sich ein Nachtrocknen erübrigt, wenn 2/3 des Granulats bei  $T_{G1}$  gebildet worden sind; oder c) erfolgt die Nachtrocknung nicht nach der Granulation, sondern erst nach der Umhüllung, und zwar bei  $T_{UNT}$ , wobei  $T_{UNT}$  mindestens 20 °C grösser als  $T_G$  ist.



WO 03/018471 A1

**Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat und verfahrensgemäß erhältliches Produkt**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat mit niedrigem  
TAM-Wert und verfahrensgemäß erhältliches Produkt, das sich  
durch einen niedrigen TAM-Wert (mikrokalorimetrische  
Bestimmung der Energiefreisetzung bei der Lagerung)  
auszeichnet. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst (i) die  
10 Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch  
Wirbelschichtsprügranulation, und (ii) eine Umhüllung des  
granulatförmigen Natriumpercarbonats mit einer  
Hüllkomponente in einer Wirbelschicht.

15 Zur Herstellung von Natriumpercarbonat der allgemeinen  
Formel  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ , welches als Bleichkomponente in  
Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung findet, finden  
insbesondere Kristallisationsverfahren und  
Wirbelschichtsprühgranulationsverfahren in technischem  
20 Maßstab Anwendung.

Ein durch Kristallisationsverfahren erhaltenes  
Natriumpercarbonat lässt sich wegen seines oft niedrigen  
TAM-Wertes per se zwar gut lagern, die  
25 Aktivsauerstoffstabilität in Gegenwart von  
Waschmittelbestandteilen, wie insbesondere Zeolithen, ist  
jedoch aufgrund der porösen Oberfläche unbefriedigend. Zwar  
lässt sich die Lagerstabilität von durch ein  
Kristallisationsverfahren erzeugtem Natriumpercarbonat in  
30 Gegenwart von Waschmittelbestandteilen durch Umhüllen des  
Natriumpercarbonatkerns mit stabilisierend wirkenden  
Komponenten, verbessern, jedoch werden die heute an ein

solches Produkt gestellten Anforderungen oft nicht mehr ausreichend erfüllt.

Bei den Wirbelschichtsprühgranulationsverfahren werden im  
5 wesentlichen kugelförmige dichte Natriumpercarbonatpartikel  
mit herstellungsbedingt schalenförmigem Aufbau und höherer  
Lagerstabilität als ein durch Kristallisation gewonnenes  
Produkt erhalten. Zur Durchführung des Verfahrens werden  
eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige  
10 Sodalösung oder gegebenenfalls auch Sodasuspension in eine  
Wirbelschicht gesprüht, welche Natriumpercarbonatpartikel  
enthält, deren Durchmesser kleiner ist als derjenige der  
herzustellenden Partikel. Während des Einsprühens der in  
wässrigem Medium befindlichen Reaktionspartner wird Wasser  
15 bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis  
95 °C verdampft. Einzelheiten zur Ausführung des  
Wirbelschichtsprühgranulationsverfahrens können  
beispielhaft dem EP-Patent 0 716 640 entnommen werden. Um  
die Aktivsauerstoffstabilität in Gegenwart von  
20 Waschmittelbestandteilen weiter zu erhöhen, kann auch durch  
Wirbelschichtsprühgranulation erzeugtes Natriumpercarbonat  
mit einer stabilisierenden Hüllschicht umhüllt werden,  
beispielsweise mit einer Natriumsulfatschicht gemäß EP-  
Patent 0 863 842.

25

Aus Gründen der Handhabungssicherheit von  
Natriumpercarbonat, insbesondere einer erhöhten Sicherheit  
bei der Lagerung in einem Silo, wird zunehmend  
Natriumpercarbonat mit einer weiter verbesserten  
30 Lagerfähigkeit, entsprechend einem gegenüber bisher weiter  
reduzierten TAM-Wert, verlangt. Der TAM-Wert von  
Natriumpercarbonat läßt sich zwar in gewissem Umfang durch  
eine Umhüllung des Natriumpercarbonats mit einem  
inertisierenden Material erniedrigen, der damit erzielbare

Effekt ist in vielen Fällen jedoch noch nicht ausreichend. Bei dem TAM-Wert handelt es sich um eine mikrokalorimetrische Bestimmung der Energiefreisetzung bei der Lagerung, bestimmt mittels TAM<sup>®</sup> Thermal Activity Monitor der Firma Termometric AB, Järfälla (SE).

Es wurden bereits verschiedene Anstrengungen unternommen, den TAM-Wert von Natriumpercarbonat bei der Herstellung durch Wirbelschichtsprühgranulation zu erniedrigen. Wie von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung festgestellt wurde, weist ein gemäß DE-OS 27 33 935 hergestelltes Natriumpercarbonat, das durch Wirbelschichtsprühgranulation erzeugt wurde, einen relativ niedrigen TAM-Wert auf, wenn sowohl ein kondensiertes Phosphat als auch Magnesiumsulfat den zu versprühenden Lösungen zugesetzt wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist die erforderliche hohe Einsatzmenge an diesen zugesetzten Stoffen.

Die noch nicht veröffentlichte DE-Patentanmeldung 100 48 514.6 lehrt ein weiteres Verfahren, zur Herstellung von Natriumpercarbonat mit niedrigem TAM-Wert, vorzugsweise um/unter 6 µW/g durch Wirbelschichtsprühgranulation, wobei zwecks Erniedrigung des TAM-Werts vorzugsweise eine Magnesiumverbindung in einer Menge von etwa 100 bis 1000 ppm Mg<sup>2+</sup> und/oder ein ausgewählter Chelatkomplexbildender, wie eine Aminophosphonsäure in einer Menge von 200 bis 1000 ppm mindestens einer der zu versprühenden Lösungen zugesetzt wird. Wie bereits eingangs ausgeführt, muss auch ein Natriumpercarbonat mit niedrigem TAM-Wert in der Regel mit einer stabilisierenden Hülle umgeben werden, um in Wasch- und Reinigungsmitteln eine ausreichende Lagerstabilität des Aktivsauerstoffgehalts zu gewährleisten. Während der TAM-Wert ein Kriterium für die Sicherheit bei der Silolagerung darstellt, handelt es sich

bei der Aktivsauerstoffstabilität um ein Kriterium, das insbesondere bei der Lagerung eines Natriumpercarbonat enthaltenden Waschmittels von Bedeutung ist.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat aufzuzeigen, das einen niedrigen TAM-Wert aufweist, insbesondere einen TAM-Wert um/unter 8  $\mu\text{W/g}$ , vorzugsweise um/unter 5  $\mu\text{W/g}$ . Das Verfahren sollte in  
10 möglichst einfacher Weise technisch realisiert werden können. Vorzugsweise sollen keine andersartigen Verfahrensschritte erforderlich sein, als sie ohnehin bei der bekannten Wirbelschichtsprühgranulation und Umhüllung in der Wirbelschicht angewandt werden.

15

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere Aufgaben, die sich aus der weiteren Beschreibung ergeben, durch das erfindungsgemäße Verfahren. Gefunden wurde demgemäß ein  
20 Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat, umfassend (i) Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschichtsprügranulation, wobei eine wässrige Natriumcarbonatlösung oder -suspension und eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung im Molverhältnis von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$   
25 im Bereich von 1 zu 1,4 bis 1 zu 1,8 in eine Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wirbelschicht eingesprüht werden und gleichzeitig Wasser verdampft wird, und (ii) Umhüllen des granulatförmigen Natriumpercarbonats durch Aufsprühen mindestens einer eine oder mehrere  
30 Hüllkomponenten enthaltenden wässrigen Lösung in einer Wirbelschicht bei gleichzeitigem Verdampfen von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man a) die Wirbelschichtsprühgranulation bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_G$  im Bereich von 45 bis 75 °C

durchführt, das granulatförmige Natriumpercarbonat vor der Umhüllung bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{NT}$  im Bereich von 60 bis 100°C nachtrocknet, wobei  $T_{NT}$  größer als  $T_G$  ist und die Umhüllung bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_U$  im Bereich von 35 bis 100 °C, oder dass man (b) die Wirbelschichtsprühgranulation mindestens zweistufig durchführt, wobei die Wirbelschichttemperatur  $T_{G1}$  im genannten Bereich für  $T_G$  und die Wirbelschichttemperatur  $T_{Gn}$  in der/den nachfolgenden Stufe(n) im Bereich für  $T_{NT}$  liegt,  $T_{GNT}$  größer als  $T_G$  ist und während der ersten Stufe mindestens zwei Drittel der Masse des Granulats gebildet worden sind, und das so erhaltene Natriumpercarbonatgranulat ohne oder nach einer Nachtrocknung bei einer Wirbelschicht-Temperatur im Bereich von  $T_{NT}$   $T_U$  umhüllt oder dass man (c) das bei  $T_G$  ohne Nachtrocknung hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat umhüllt und bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{UNT}$  nachtrocknet, wobei  $T_{UNT}$  mindestens 20 °C größer als  $T_G$  ist.

20

Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft granulatförmiges umhülltes Natriumpercarbonat mit einem  $Mg^{+2}$ -Gehalt im Kern von 100 bis 1000 ppm mit einem durch Wirbelschichtsprühgranulation erhältlichen Aufbau des Kerns und dessen Umhüllung, gekennzeichnet durch einen TAM-Wert von kleiner 3  $\mu W/g$ , gemessen nach 48 h bei 40°C.

30

Gemäß dem eingangs gewürdigten EP-Patents 0 716 640 erfolgt die Wirbelschichtsprühgranulation bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C und

vorzugsweise 50 bis 70 °C. Dieses Dokument lehrt ferner, dass das Natriumpercarbonat-Wirbelschichtsprühgranulat mit einer Feuchte zwischen 2 und 10 Gew.-% aus der Wirbelschichtapparat entnommen und nach Bedarf

5 nachgetrocknet oder zwecks Stabilitätserhöhung einer Nachbehandlung zugeführt wird. Der Begriff „Nachtrocknung“ wird so verstanden, dass während dieser Zeit keine Sprühlösung in die Wirbelschicht eingedüst wird. Eine Anregung, dass die Nachtrocknung bei höherer Temperatur

10 erfolgen soll, lässt sich diesem Dokument nicht entnehmen. Eine Umhüllung von Natriumpercarbonat in einer Wirbelschicht ist eine solche "Nachbehandlung". Dieses Dokument gibt damit dem Fachmann keinen Hinweis, vor einer Umhüllung des Wirbelschichtsprühgranulats dieses

15 nachzutrocknen, vielmehr würde er eine Trocknungsstufe an das Ende des Gesamtverfahrens legen, also die Trocknung nach dem Umhüllen des Granulats in einer Wirbelschicht vornehmen. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich der TAM-Wert von granulatförmigem umhüllten

20 Natriumpercarbonat dadurch wesentlich erniedrigen lässt, dass vor der Umhüllung des durch Wirbelschichtsprühgranulation erhaltenen granulatförmigen Natriumpercarbonats bei erhöhter Temperatur nachgetrocknet

25 wird. Durch eine zusätzliche Trocknung im Anschluß an die Umhüllung kann eine weitere Absenkung des TAM-Werts erzielt werden, wobei im Hinblick auf die geringe Schichtdicke der Umhüllung im allgemeinen ein sehr kurzzeitiges Trocknen

ausreicht.

30 Die Granulationsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich ein- oder mehrstufig durchführen. Bei einstufiger Verfahrensweise werden die Reaktanden unter Aufrechterhaltung einer Wirbelschichttemperatur  $T_G$  im Bereich von 45 bis 75 °C, vorzugsweise 55 bis 75 °C bei

35 gleichzeitigem Verdampfen von Wasser in die Wirbelschicht

eingedüst. Das Eindüsen kann mittels einer oder mehreren  
Sprühdüsen erfolgen. Besonders bevorzugt werden die  
Reaktanden unter Verwendung einer 3- oder 4-Stoff-Düse,  
beispielsweise gemäß EP 0 716 640 B1, bzw. EP 0 787 682 in  
5 den Wirbelschichtreaktor eingedüst. Zur Herstellung des  
granulatförmigen nicht-umhüllten Natriumpercarbonats  
eigenen sich übliche Wirbelschichtreaktoren mit oder ohne  
klassierenden Austrag des Granulats. Gemäß einer  
bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Reaktor  
10 um eine Fließrinne, welche in mehrere Kammern unterteilt  
sein kann und an deren Seitenwänden die Düsen angeordnet  
sind.

Gemäß einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
15 Verfahrens bei welcher die Wirbelschichtsprühgranulation  
unter Aufrechterhaltung von im wesentlichen einer  
Wirbelschichttemperatur durchgeführt wird, schließt sich an  
die Granulationsstufe (i) eine Nachtrocknung bei einer  
Temperatur  $T_{NT}$ , welche größer als  $T_G$  ist, an, während  
20 welcher keine weiteren Reaktanden in Form einer wässrigen  
Lösung eingedüst werden. Während dieser Nachtrocknung sinkt  
der TAM-Wert ab. Vorzugsweise erfolgt die Nachtrocknung bei  
einer Wirbelschichttemperatur  $T_{NT}$  im Bereich von größer 75  
bis 95°C, insbesondere  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . Vorzugsweise ist  $T_{NT}$  um 10  
25 bis 30 °C, insbesondere 20 bis 30 °C größer als  $T_G$ .

Eine derartige Nachtrocknung führt zu einer größeren  
Absenkung des TAM-Werts als eine alleinige Nachtrocknung  
des granulatförmigen umhüllten Natriumpercarbonats. Gemäß  
einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
30 Verfahrens erfolgt die Stufe (i) nicht bei im wesentlichen  
konstanter Temperatur  $T_G$ , sondern zwei- oder mehrstufig bei  
ansteigender Wirbelschichttemperatur  $T_{G1}$ ,  $T_{G2}$  ...  $T_{Gn}$ , wobei  
 $T_{Gn}$  größer als  $T_{G1}$  ist. Zweckmäßigerweise beträgt die  
Temperaturdifferenz zwischen  $T_{G1}$  und  $T_{Gn}$  10 bis 40 °C,  
35 insbesondere 20 bis 30 °C. Besonders bevorzugt erfolgt die

Herstellung des Wirbelschichtsprühgranulats zweistufig bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{G1}$  von  $70 \pm 5$  °C und einer Wirbelschichttemperatur  $T_{G2}$  (=  $T_{Gn}$ ) von  $90 \pm 5$  °C. Die zweite Stufe erfolgt, wenn mindestens die Hälfte des Granulataufbaus erfolgt ist. Zweckmäßigerweise werden  
5 mindestens 2/3 der Masse des Granulats innerhalb einer ersten Stufe und weniger als 1/3 der Masse in einer zweiten oder weiteren Stufen erzeugt. Es wurde festgestellt, dass bei dieser Ausführungsform der Aktivsauerstoffverlust  
10 geringer ist, als wenn von vorne herein der Granulataufbau bei einer höheren Wirbelschichttemperatur erfolgt. Gleichzeitig werden bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform Granulate mit einem niedrigeren TAM-Wert erhalten. Das durch zwei- oder mehrstufige  
15 Wirbelschichtsprühgranulation erhaltene Granulat kann bei Bedarf auch bei einer Temperatur  $T_{NT}$  nachgetrocknet werden, wobei hier  $T_{NT}$  gleich oder größer ist als der letzten Temperaturstufe der Wirbelschichtsprühgranulation entspricht; bei zweistufiger Wirbelschichtsprühgranulation  
20 ist somit  $T_{NT}$  gleich oder größer als  $T_{G2}$  bzw.  $T_{Gn}$

Die Dauer der Nachtrocknung bei einstufiger und bei bedarf auch mehrstufiger Sprühgranulation richtet sich nach dem gewünschten Restfeuchtegehalt sowie insbesondere der  
25 gewünschten Erniedrigung des TAM-Werts. Üblicherweise liegt die Nachtrocknungsdauer im Bereich von 1 bis 60 min, vorzugsweise im Bereich von 15 bis 45 min und besonders bevorzugt um 30 min. Die optimale Nachtrocknungsdauer, welche auch von den Betriebsparametern des  
30 Wirbelschichtreaktors anhängt, lässt sich durch einige orientierende Vorversuche leicht ermitteln.

Das Umhüllen des Wirbelschichtsprühgranulats erfolgte üblicherweise bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_U$  im

Bereich von 35 bis 100 °C, insbesondere 40 bis 90 °C und besonders bevorzugt bei 40 bis 70 °C. Das Umhüllen kann ein- oder mehrschichtig erfolgen, wobei jeweils eine ein oder mehrere Hüllkomponenten enthaltende wässrige Lösung auf das zuvor gebildete Natriumpercarbonat-  
5 Wirbelschichtgranulat bei gleichzeitigem Verdampfen des eingebrachten Wassers aufgesprüht wird. Bei den Hüllkomponenten handelt es sich um hydratbildende anorganische Salze, wie Magnesiumsulfat, Natriumsulfat,  
10 Soda und Natriumbicarbonat und Kombinationen von Salzen; geeignete Hüllkomponenten sind auch Borate und Chelatkomplexbildner. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das granulatförmige umhüllte Natriumpercarbonat bis zu 10 Gew.-% Hüllkomponente(n)  
15 vorzugsweise um 5 Gew.-%.

Sofern dies im Hinblick auf eine weitere Absenkung des TAM-Wertes erwünscht ist, ist es zweckmäßig, das umhüllte Wirbelschichtsprühgranulat bei einer  
20 Wirbelschichttemperatur  $T_{UNT}$  nachzutrocknen. Üblicherweise ist hierbei die Temperatur  $T_{UNT}$  gleich oder größer als  $T_U$  und größer als  $T_G$ . Da die Schichtdicke der Umhüllung im allgemeinen sehr gering ist, genügt es, das umhüllte Material nur wenige Minuten nachzutrocknen, beispielsweise  
25 2 bis 10 min, wenn der Kern bereits erfindungsgemäß nachgetrocknet wurde. Wenn  $T_U$  bereits nennenswert, beispielsweise 10 bis 30 °C, größer als  $T_G$ , bzw.  $T_{Gn}$  ist, kann auf eine Nach Trocknung verzichtet werden.

30 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform schließt sich an die Herstellung des Granulats unmittelbar die Beschichtung desselben mit einem umhüllenden Material an, wobei die Wirbelschichttemperatur bei der Granulatherstellung  $T_G$  und bei der Umhüllung  $T_U$  ist. Bei

dieser Ausführungsform wird das granulatförmige umhüllte Natriumpercarbonat bei einer solchen Wirbelschichttemperatur  $T_{\text{UNT}}$  nachgetrocknet, welche mindestens 10 °C, vorzugsweise 20 bis 30 °C höher ist als die Temperatur  $T_g$  bzw.  $T_{\text{Gn}}$ . Bei dieser Ausführungsform liegt die Nachrocknungsdauer im allgemeinen bei 10 bis 60 min.

Die bei der Granulatherstellung verwendete Wasserstoffperoxidlösung, sowie die wässrige Sodalösung oder -suspension können übliche Stabilisatoren enthalten. Insbesondere enthält die Sodalösung bzw. -suspension Wasserglas und die wässrige Wasserstoffperoxidlösung ein Magnesiumsalz und ggf. weitere Stabilisatoren. Besonders bevorzugt enthält die Wasserstoffperoxidlösung ein Magnesiumsalz in einer solchen Menge, dass das umhüllte Natriumpercarbonat 100 bis 1000 ppm  $\text{Mg}^{2+}$  enthält. Es wurde festgestellt, dass durch die Zugabe eines Magnesiumsalzes der TAM-Wert nennenswert erniedrigt werden kann - siehe DE-Patentanmeldung 100 48 514.6.

20

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, granulatförmiges umhülltes Natriumpercarbonat mit sehr niedrigem TAM-Wert zu erhalten. Wie aus den Beispielen hervorgeht, ist es auch möglich, umhülltes Natriumpercarbonat mit einem TAM-Wert unter 3  $\mu\text{W/g}$  zur Verfügung zu stellen. Derartig niedrige TAM-Werte waren nach den vorbekannte Verfahren nicht erhältlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die dabei resultierenden Produkte werden anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

30

Beispiele

Allgemeine Beschreibung der Wirbelschichtsprühgranulation und Umhüllung sowie Trocknung.

Die Wirbelschichtsprühgranulation (Stufe i) wurde  
5 entsprechend EP 0 716 640 B1 in einem  
Laborwirbelschichtgranulator durchgeführt. Die Reaktanden,  
also die Sodalösung und die Wasserstoffperoxidlösung wurden  
mittels einer Dreistoffzerstäuberdüse in eine  
10 Startwirbelschicht aus Sodakernen (anstelle  
Natriumpercarbonat) mit geringem Korndurchmesser  
eingesprüht. Erhitzte Fluidisierungsluft (ca. 200 °C) wurde  
über einen Ventilator angesaugt (ca. 160 Nm<sup>3</sup>/h). Es wurde  
solange eingesprüht, bis ein mittlerer Korndurchmesser von  
500 µm erreicht war. Der Sodaanteil aus der  
15 Startwirbelschicht im Wirbelschichtsprühgranulat betrug  
weniger als 10 %. Die Produktmenge in der Wirbelschicht  
wurde während des Versuchs durch periodische Teilentnahme  
etwa konstant auf 5 kg gehalten. Der Durchsatz der Edukte  
entsprach 5 kg Natriumpercarbonat. Soda wurde in der Form  
20 einer 30 gew.-%igen wässrigen Lösung mit Wasserglas als  
Stabilisator eingesetzt, Wasserstoffperoxid in Form einer  
43,5 Gew.-%igen wässrigen Lösung. Soweit Mg<sup>2+</sup> als  
Stabilisator eingesetzt wurde, erfolgte die Zugabe als  
MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Das Molverhältnis Soda zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
25 wurde auf 1:1,58 eingestellt.

Soweit das Granulat vor der Umhüllung nachgetrocknet wurde,  
erfolgt die Trocknung im Wirbelschichtgranulator.

30 Nachdem bei der Wirbelschichtsprühgranulation die  
Zielkorngroße erreicht war, wurde ohne oder nach der  
Nachtrocknung in einem weiteren Wirbelschichtsprühraktor

mit 5 % Natriumsulfat umhüllt und soweit angegeben nachgetrocknet.

Die Wirbelschichttemperaturen, Aktivsauerstoffgehalte  $O_a$ ,  
5 TAM-Werte (bestimmt bei 40 °C und 48 h) und Besonderheiten  
sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.  $T_g$  steht für  
die Wirbelschichttemperatur bei der Granulatbildung,  $T_U$  für  
jene bei der Umhüllung,  $T_{NT}$  für jene bei der Nachtrocnung  
des Granulats vor der Umhüllung,  $T_{Gn}$  für jene der zweiten  
10 Granulationsstufe,  $T_{UNT}$  für jene bei der Nachtrocnung des  
umhüllten Granulats.

Tabelle 1

Beispiel-Nr.	Wirbelschichttemperatur °C				Oa (%)	TAM (µW/g)	Bemerkungen
	T <sub>G</sub> <sup>1)</sup>	T <sub>NT</sub> <sup>2)</sup>	T <sub>U</sub> <sup>3)</sup>	T <sub>UNT</sub> <sup>3)</sup>			
1	68 - 70	-	70 ⇒ 60	68 - 70	13,1	11,3	n.e.
2	88 - 90	-	70 ⇒ 60	68 - 70	12,5	6,8	n.e.
3	68 - 70	88 - 90	70 ⇒ 60	-	12,8	6,4	e.
4	68 - 70	88 - 90	70 ⇒ 60	88 - 90	12,8	4,8	e.
5	68 - 70	-	70 ⇒ 60	68 - 70	13,1	5,1	n.e.; Mg-stab.
6	68 - 70	-	70 ⇒ 60	88 - 90	13,1	3,6	e.; Mg-stab
7	68 - 70	88 - 90	70 ⇒ 60	-	12,8	3,6	e.; Mg-stab
8		88 - 90	70 ⇒ 60	88 - 90	12,8	2,9	e.; Mg-stab

- 1) Granulationsdauer: ca. 3 h
- 2) Nachtrocknungsdauer des Granulats: ca. 0,5 h
- 3) Nachtrocknungsdauer des umhüllten Granulats: 0,5 h

14

e. erfinderisch  
n.e. nicht erfinderisch  
Mg-stab. stabilisiert mit 1000 ppm Mg<sup>2+</sup>

\*) Starttemperatur 70 °C / Temperatur beim Umhüllen ca. 60 °C

Die nicht erfinderischen Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch Erhöhung der Wirbelschichttemperatur  $T_G$  zwar der TAM-Wert erniedrigt wird, gleichzeitig kommt es aber zu einem nennenswerten Abfall des Aktivsauerstoffgehalts  $O_a$ . Der  $O_a$ -  
5 Abfall lässt sich wie aus dem Vergleich mit den Beispielen 3 und 4 folgt, bei erfindungsgemäßer Ausführung in engeren Grenzen halten; zusätzlich wird der TAM-Wert weiter erniedrigt, wenn das Granulat vor dem Umhüllen nachgetrocknet wird, wobei  $T_{NT}$  größer als  $T_G$  ist - siehe  
10 Beispiel 3. Eine weitere Senkung des TAM-Wertes wird durch eine zusätzliche Nachtrocknung des umhüllten Granulats erzielt, wenn  $T_{UNT}$  größer  $T_U$  ist - siehe Beispiel 4. Durch die Stabilisierung des Kerns des Natriumpercarbonatgranulats mit Magnesium wird der TAM-Wert  
15 weiter abgesenkt - siehe Beispiele 5 bis 8. Auch hier kommt es zu einer weiteren Absenkung des TAM-Wertes, wenn nach der Granulatbildung, also vor der Umhüllung, und/oder nach dem Umhüllen bei höherer Temperatur nachgetrocknet wird -  $T_{NT}$  und  $T_{UNT}$  sind größer als  $T_G$  und  $T_U$ .

20

#### Beispiel 9

Hier wurde die Granulation zweistufig durchgeführt, wobei 5/6 der Granulatbildung bei  $T_G$  und 1/6 bei  $T_{GNT}$  erfolgten, wobei  $T_{GNT}$  größer  $T_G$  war. Durch diese Temperaturerhöhung  
25 wird ein Nachtrocknungseffekt bei gleichzeitigem Weiterwaschen des Granulatskorns erzielt, wobei der TAM-Wert ohne großen Aktivsauerstoffverlust abgesenkt wird. Eine weitere Nachtrocknung bei  $T_{NT}$ , wobei  $T_{NT} > T_G$  ist, führte zu einer weiteren Erniedrigung des TAM-Werts.  
30 Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse. Die Produkte gemäß 9.2 und 9.3 wurden in bekannter Weise mit 5 %  $Na_2SO_4$  umhüllt, die Angaben in der Tabelle 2 beziehen sich aber auf nicht-umhülltes, nicht Mg-stabilisiertes Granulat.

Beispiel-Nr.	Granulationsdauer (Min)	Wirbelschicht-temperatur (°C)			Oa (%)	TAM (µW/g)
		T <sub>G</sub>	T <sub>GNT</sub>	T <sub>NT</sub>		
9.1	150	70	-	-	13,5	9,1
9.2	30	-	90	-	13,6	6,2
9.3	30	-	-	90	13,4	5,1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem umhüllten Natriumpercarbonat, umfassend (i) Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch
- 5 Wirbelschichtsprügranulation, wobei eine wässrige Natriumcarbonatlösung oder -suspension und eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung im Molverhältnis von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Bereich von 1 zu 1,4 bis 1 zu 1,8 in eine Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wirbelschicht
- 10 eingesprüht werden und gleichzeitig Wasser verdampft wird, und (ii) Umhüllen des granulatförmigen Natriumpercarbonats durch Aufsprühen mindestens einer eine oder mehrere Hüllkomponenten enthaltenden wässrigen Lösung in einer Wirbelschicht bei gleichzeitigem
- 15 Verdampfen von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) die Wirbelschichtsprügranulation bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_G$  im Bereich von 45 bis 75 °C durchführt, das granulatförmige Natriumpercarbonat vor der Umhüllung bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{NT}$  im
- 20 Bereich von 60 bis 100°C nachtrocknet, wobei  $T_{NT}$  größer als  $T_G$  ist und die Umhüllung bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_U$  im Bereich von 35 bis 100 °C durchführt, oder dass man
- (b) die Wirbelschichtsprügranulation mindestens
- 25 zweistufig durchführt, wobei die Wirbelschichttemperatur  $T_{G1}$  im genannten Bereich für  $T_G$  und die Wirbelschichttemperatur  $T_{Gn}$  in der/den nachfolgenden Stufe(n) im Bereich für  $T_{NT}$  liegt,  $T_{Gn}$  größer als  $T_G$  ist und während der ersten Stufe mindestens zwei Drittel
- 30 der Masse des Granulats gebildet worden sind, und das so erhaltene Natriumpercarbonatgranulat ohne oder nach einer Nachtrocknung bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von  $T_U$  umhüllt, oder dass man
- (c) das bei  $T_G$  hergestellte granulatförmige
- 35 Natriumpercarbonat ohne Nachtrocknung bei  $T_U$  umhüllt und

bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{UNT}$  nachtrocknet,  
wobei  $T_{UNT}$  mindestens 10 °C größer als  $T_G$  ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass man die Granulation bei einer  
Wirbelschichttemperatur  $T_G$  im Bereich von 55 bis 75°C  
und die Nachtrocknung bei einer Wirbelschichttemperatur  
 $T_{NT}$  im Bereich von größer 75 bis 95 °C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Nachtrocknung bei einer Verweildauer des  
Granulats in der Wirbelschicht im Bereich von 15 bis 45  
Minuten durchgeführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass man das umhüllte granulatförmige Produkt aus der  
Stufe (ii) bei einer Wirbelschichttemperatur  $T_{UNT}$  im  
Bereich von 75 bis 95 °C nachtrocknet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass man zur Herstellung des Natriumpercarbonatgranulats  
 $Na_2CO_3$  und  $H_2O_2$  in einem Molverhältnis im Bereich von 1  
zu 1,5 bis 1 zu 1,6 einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Wirbelschichtspühgranulation und  
Nachtrocknung des nicht-umhüllten  
Natriumpercarbonatgranulats in einer in mehrere Kammern  
unterteilten Fließrinne durchführt und die Umhüllung  
30 sowie, soweit erforderlich, die Nachtrocknung des  
umhüllten granulatförmigen Natriumpercarbonats in einer  
oder mehreren nachgeschalteten Kammern der Fließrinne

oder in einem der Fließrinne nachgeschalteten separaten Wirbelschichtreaktor durchführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass man das nachgetrocknete granulatförmige Natriumpercarbonat mit einem Natriumsulfat enthaltenden Hüllmaterial ein- oder mehrschichtig umhüllt, wobei die äußerste Hüllschicht als Hauptkomponente Natriumsulfat enthält und die gesamte Hüllmenge weniger als 10 Gew.-%,  
10 bezogen auf das umhüllte Natriumpercarbonat, beträgt.
8. Granulatförmiges umhülltes Natriumpercarbonat mit einem  $Mg^{+2}$ -Gehalt im Kern von 100 bis 1000 ppm mit einem durch Wirbelschichtsprühgranulation erhältlichen Aufbau des Kerns und dessen Umhüllung,  
15 gekennzeichnet durch einen TAM-Wert von kleiner 3  $\mu W/g$ , gemessen nach 48 h bei 40°C.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07408

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B15/10

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 7 C01B

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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 962 424 A (SOLVAY) 8 December 1999 (1999-12-08) page 5, line 19 - line 51 claims 1-4	8
X	WO 99 06321 A (SOLVAY ;BAKER DANIEL R (GB); HORNE GRAHAM R (GB); JAMES ALUN P (GB) 11 February 1999 (1999-02-11). page 22, line 19 - line 26 claim 24; examples 21,30,31,33,34,40,42-50	8
A	WO 97 19890 A (DEGUSSA) 5 June 1997 (1997-06-05) cited in the application page 5, line 28 -page 6, line 29 page 8, line 16 -page 9, line 19 examples	1,8

 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

11 November 2002

Date of mailing of the international search report

18/11/2002

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

Van der Poel, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07408

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 06615 A (DEGUSSA) 9 March 1995 (1995-03-09) cited in the application claims ----	1,8
A	US 5 851 420 A (KIM SANG RYUL ET AL) 22 December 1998 (1998-12-22) claims ----	1
A	US 3 917 663 A (NISOL FRANCIS ET AL) 4 November 1975 (1975-11-04) column 3, line 8 - line 27 claims ----	1
A	EP 0 970 917 A (DEGUSSA) 12 January 2000 (2000-01-12) examples -----	1,8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members.

International Application No

PCT/EP 02/07408

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0962424	A	08-12-1999	EP 0962424 A1	08-12-1999
			AU 748218 B2	30-05-2002
			AU 4374299 A	30-12-1999
			BR 9910918 A	17-04-2001
			CA 2334114 A1	16-12-1999
			CN 1311755 T	05-09-2001
			CZ 20004538 A3	15-08-2001
			WO 9964350 A1	16-12-1999
			EP 1087907 A1	04-04-2001
			JP 2002517371 T	18-06-2002
			NZ 508925 A	28-08-2002
			PL 344642 A1	19-11-2001
			TR 200003594 T2	20-04-2001
			TW 458942 B	11-10-2001
WO 9906321	A	11-02-1999	AT 207035 T	15-11-2001
			AU 9071898 A	22-02-1999
			DE 69802104 D1	22-11-2001
			DE 69802104 T2	20-06-2002
			WO 9906321 A1	11-02-1999
			EP 1007474 A1	14-06-2000
			ES 2166186 T3	01-04-2002
			JP 2001512083 T	21-08-2001
			US 6413927 B1	02-07-2002
			ZA 9806832 A	31-01-2000
WO 9719890	A	05-06-1997	DE 19544293 A1	05-06-1997
			AT 188191 T	15-01-2000
			DE 29522226 U1	05-10-2000
			DE 69605945 D1	03-02-2000
			DE 69605945 T2	04-05-2000
			WO 9719890 A1	05-06-1997
			EP 0863842 A1	16-09-1998
			ES 2140143 T3	16-02-2000
			JP 2000500729 T	25-01-2000
			SI 863842 T1	30-06-2000
			US 5935708 A	10-08-1999
			WO 9506615	A
AT 153637 T	15-06-1997			
AU 6647894 A	22-03-1995			
BR 9407374 A	16-07-1996			
CA 2170599 A1	09-03-1995			
CN 1132499 A	02-10-1996			
CZ 9600498 A3	17-07-1996			
DE 59402931 D1	03-07-1997			
WO 9506615 A1	09-03-1995			
EP 0716640 A1	19-06-1996			
ES 2103589 T3	16-09-1997			
FI 960938 A	25-04-1996			
HR 940483 A1	31-10-1996			
HU 73680 A2	30-09-1996			
JP 2801406 B2	21-09-1998			
JP 9501140 T	04-02-1997			
KR 190471 B1	01-06-1999			
PL 313288 A1	24-06-1996			
SI 716640 T1	31-10-1997			
SK 26796 A3	03-07-1996			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07408

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9506615	A		TR 28528 A	30-09-1996
			US 5560896 A	01-10-1996
			ZA 9406621 A	03-04-1995
US 5851420	A	22-12-1998	DE 19608000 A1	11-09-1997
			GB 2313368 A ,B	26-11-1997
			SE 515788 C2	08-10-2001
			SE 9600830 A	05-09-1997
US 3917663	A	04-11-1975	FR 2160251 A1	29-06-1973
			AT 333698 B	10-12-1976
			AT 966872 A	15-04-1976
			AU 461141 B	15-05-1975
			AU 4839172 A	02-05-1974
			BE 790351 A1	20-04-1973
			CA 975133 A1	30-09-1975
			CH 540196 A	15-08-1973
			DE 2250720 A1	24-05-1973
			ES 408219 A1	16-11-1975
			FI 54283 B	31-07-1978
			GB 1403449 A	28-08-1975
			IT 969808 B	10-04-1974
			JP 1079046 C	25-12-1981
			JP 48090993 A	27-11-1973
			JP 56023921 B	03-06-1981
			NL 7215252 A	17-05-1973
			NO 137318 B	31-10-1977
			SE 384014 B	12-04-1976
ZA 7207761 A	25-07-1973			
EP 0970917	A	12-01-2000	DE 19830946 A1	13-01-2000
			BR 9902669 A	08-03-2000
			EP 0970917 A1	12-01-2000
			KR 2000011570 A	25-02-2000
			SK 93099 A3	16-05-2000
			TR 9901597 A2	21-02-2000
			US 6239095 B1	29-05-2001
			ZA 9904444 A	13-01-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07408

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C01B15/10

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

**B. RECHERCHIERTER GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C01B

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)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 962 424 A (SOLVAY) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 51 Ansprüche 1-4 ----	8
X	WO 99 06321 A (SOLVAY ; BAKER DANIEL R (GB); HORNE GRAHAM R (GB); JAMES ALUN P (GB) 11. Februar 1999 (1999-02-11) Seite 22, Zeile 19 - Zeile 26 Anspruch 24; Beispiele 21, 30, 31, 33, 34, 40, 42-50 ----	8
A	WO 97 19890 A (DEGUSSA) 5. Juni 1997 (1997-06-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 28 - Seite 6, Zeile 29 Seite 8, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 19 Beispiele ----- -/--	1, 8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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 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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/11/2002

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

Van der Poel, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07408

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 06615 A (DEGUSSA) 9. März 1995 (1995-03-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----	1,8
A	US 5 851 420 A (KIM SANG RYUL ET AL) 22. Dezember 1998 (1998-12-22) Ansprüche ----	1
A	US 3 917 663 A (NISOL FRANCIS ET AL) 4. November 1975 (1975-11-04) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 27 Ansprüche ----	1
A	EP 0 970 917 A (DEGUSSA) 12. Januar 2000 (2000-01-12) Beispiele -----	1,8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/07408

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0962424 A	08-12-1999	EP 0962424 A1	08-12-1999
		AU 748218 B2	30-05-2002
		AU 4374299 A	30-12-1999
		BR 9910918 A	17-04-2001
		CA 2334114 A1	16-12-1999
		CN 1311755 T	05-09-2001
		CZ 20004538 A3	15-08-2001
		WO 9964350 A1	16-12-1999
		EP 1087907 A1	04-04-2001
		JP 2002517371 T	18-06-2002
		NZ 508925 A	28-08-2002
		PL 344642 A1	19-11-2001
		TR 200003594 T2	20-04-2001
		TW 458942 B	11-10-2001
WO 9906321 A	11-02-1999	AT 207035 T	15-11-2001
		AU 9071898 A	22-02-1999
		DE 69802104 D1	22-11-2001
		DE 69802104 T2	20-06-2002
		WO 9906321 A1	11-02-1999
		EP 1007474 A1	14-06-2000
		ES 2166186 T3	01-04-2002
		JP 2001512083 T	21-08-2001
		US 6413927 B1	02-07-2002
ZA 9806832 A	31-01-2000		
WO 9719890 A	05-06-1997	DE 19544293 A1	05-06-1997
		AT 188191 T	15-01-2000
		DE 29522226 U1	05-10-2000
		DE 69605945 D1	03-02-2000
		DE 69605945 T2	04-05-2000
		WO 9719890 A1	05-06-1997
		EP 0863842 A1	16-09-1998
		ES 2140143 T3	16-02-2000
		JP 2000500729 T	25-01-2000
		SI 863842 T1	30-06-2000
		US 5935708 A	10-08-1999
WO 9506615 A	09-03-1995	DE 4329205 A1	02-03-1995
		AT 153637 T	15-06-1997
		AU 6647894 A	22-03-1995
		BR 9407374 A	16-07-1996
		CA 2170599 A1	09-03-1995
		CN 1132499 A	02-10-1996
		CZ 9600498 A3	17-07-1996
		DE 59402931 D1	03-07-1997
		WO 9506615 A1	09-03-1995
		EP 0716640 A1	19-06-1996
		ES 2103589 T3	16-09-1997
		FI 960938 A	25-04-1996
		HR 940483 A1	31-10-1996
		HU 73680 A2	30-09-1996
		JP 2801406 B2	21-09-1998
		JP 9501140 T	04-02-1997
		KR 190471 B1	01-06-1999
		PL 313288 A1	24-06-1996
		SI 716640 T1	31-10-1997
SK 26796 A3	03-07-1996		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07408

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9506615	A		TR 28528 A	30-09-1996
			US 5560896 A	01-10-1996
			ZA 9406621 A	03-04-1995
US 5851420	A	22-12-1998	DE 19608000 A1	11-09-1997
			GB 2313368 A ,B	26-11-1997
			SE 515788 C2	08-10-2001
			SE 9600830 A	05-09-1997
US 3917663	A	04-11-1975	FR 2160251 A1	29-06-1973
			AT 333698 B	10-12-1976
			AT 966872 A	15-04-1976
			AU 461141 B	15-05-1975
			AU 4839172 A	02-05-1974
			BE 790351 A1	20-04-1973
			CA 975133 A1	30-09-1975
			CH 540196 A	15-08-1973
			DE 2250720 A1	24-05-1973
			ES 408219 A1	16-11-1975
			FI 54283 B	31-07-1978
			GB 1403449 A	28-08-1975
			IT 969808 B	10-04-1974
			JP 1079046 C	25-12-1981
			JP 48090993 A	27-11-1973
			JP 56023921 B	03-06-1981
			NL 7215252 A	17-05-1973
			NO 137318 B	31-10-1977
			SE 384014 B	12-04-1976
ZA 7207761 A	25-07-1973			
EP 0970917	A	12-01-2000	DE 19830946 A1	13-01-2000
			BR 9902669 A	08-03-2000
			EP 0970917 A1	12-01-2000
			KR 2000011570 A	25-02-2000
			SK 93099 A3	16-05-2000
			TR 9901597 A2	21-02-2000
			US 6239095 B1	29-05-2001
ZA 9904444 A	13-01-2000			