

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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01D 19/04, C11D 3/18, 11/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/17772 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1993 (16.09.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00462 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. März 1993 (01.03.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 07 552.1 10. März 1992 (10.03.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-4040 Neuss 21 (DE). KURZEN-DÖRFER, Claus-Peter [DE/DE]; Corellistraße 80, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Straße 43, D-4047 Dormagen (DE). SCHMADEL, Edmund [DE/DE]; Hüschelrath 9, D-5653 Leichlingen 1 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PARAFFIN-BASED FOAM CONTROL AGENT		
(54) Bezeichnung: SCHAUMREGULIERUNGSMITTEL AUF PARAFFIN-BASIS		
(57) Abstract		
<p>In granular, pourable foam control agents, especially for use in washing and cleaning agents, consisting of a granular, tenside-free carrier (I) and a homogenous adsorbed anti-foaming mixture (II) containing no siloxane polymers or tensides but containing 70 to 95 wt % of a paraffin wax and 5 to 30 wt % of a bisamide derived from C₂₋₇ diamines and saturated C₁₂₋₂₂ carboxylic acids, the effectiveness over a wide temperature range, i.e. in particular in the cold-wash range and at medium washing temperatures, and the shelf and effective lives when mixed with conventional washing agent components are to be improved. This has been achieved by the development of an agent with no silicic acid, the carrier of which contains no phosphates and is soluble or dispersible in water and in which the paraffin wax is solid at room temperature and is liquid to 100 wt % at a temperature below 90°C.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Bei körnigen, rieselfähigen Schaumregulierungsmitteln, insbesondere zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, bestehend aus einem körnigen, tensidfreien Trägermaterial (I) und einem adsorbierten homogenen Entschäumergemisch (II), das frei ist von Siloxanpolymeren und Tensiden und die 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses sowie 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthalten, sollte die Wirksamkeit über einen breiten Temperaturbereich, das heißt insbesondere im Kaltwaschbereich und bei mittleren Waschttemperaturen, und die Lager- und Wirkungsstabilität im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen verbessert werden. Dies gelang durch Entwicklung eines Mittels, das frei von Kieselsäure ist, dessen Trägermaterial phosphatfrei und wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist und in dem das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur unterhalb von 90°C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis"

Die Erfindung betrifft ein Entschäumergemisch, welches aus Carbonsäure-Bisamiden und bestimmten Paraffinwachsen besteht, ein schütt- und rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, insbesondere zur Verwendung bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend wasserlösliches oder wasserdispergierbares Trägermaterial und daran adsorbiertes Entschäumergemisch, sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Schaumregulierungsmittel.

Die Verwendung von Bisamiden als Entschäumer für Waschmittel ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 43 087 bekannt. Die dort genannten Rezepturen besitzen jedoch keine gleichmäßige Entschäumerwirkung über einen großen Temperaturbereich. In der europäischen Patentschrift EP 87 233 wird ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden Waschmittels beschrieben, bei dem Gemische aus einer öligen beziehungsweise wachsartigen Substanz und Bisamiden auf ein Trägerpulver, insbesondere ein sprühgetrocknetes tensidhaltiges Waschmittel aufgetragen werden. Die ölige beziehungsweise wachsartige Substanz kann zum Beispiel aus Vaseline mit einem Schmelzpunkt von 20 °C bis 120 °C bestehen. In den Beispielen wird für diesen Zweck Mineralöl eingesetzt. Offensichtlich dient diese Komponente in erster Linie als Träger- beziehungsweise Dispergiermittel für das Bisamid. Bei einem Einsatz von 2 Gewichtsprozent Entschäumergemisch, bezogen auf das Mittel, werden zwar nach dem Ross-Miles-Test befriedigende Werte erhalten, jedoch erscheinen diese Einsatzmengen für die Praxis viel zu hoch. Außerdem besteht bei dieser Art der Konfektionierung, nämlich dem Aufsprühen des Entschäumergemischs auf das sprühgetrocknete, tensidhaltige Waschmittel die Gefahr, daß sich das Herstellungsverfahren nachteilig auf die Lagerbeständigkeit der sich an der Oberfläche des Schaumregulierungsmittels befindenden Schaumregulierungskomponente auswirkt mit dem Ergebnis, daß deren Aktivität mit zunehmender Lagerzeit abnimmt. Um ihre Wirkung zu steigern und gleichzeitig die erforderliche Anwendungskonzentration herabzusetzen, werden diesen Entschäumern häufig weitere bekannte

...

Schauminhibitoren zugesetzt, insbesondere Polysiloxane oder Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische. Polysiloxane sind bei bekannt guter Entschäumerwirkung jedoch vergleichsweise aufwendig in der Herstellung und besitzen den Nachteil, daß sie oft als in ihrer biologischen Abbaubarkeit im Abwasser nicht völlig befriedigend empfunden werden. Weitere Bisamide enthaltende Mittel sind aus den europäischen Patentschriften EP 75 437 und EP 94 250 bekannt. Dort beschriebene Mittel enthalten jedoch Silikone und kommen aus den genannten Gründen nicht in Betracht. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 28 57 155 sind Waschmittel mit einem Schaumregulierungsmittel bekannt, das hydrophobes Siliziumdioxid und ein Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäureestern, enthält. Durch den hohen Gehalt an bei Raumtemperatur flüssigem Kohlenwasserstoff von 22,5 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-% besteht bei derartigen Schaumregulierungsmitteln die Gefahr des Verklumpens.

Die Aufgabe bestand demnach in der Bereitstellung eines Entschäumergemisches, das in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich wirksam ist, das heißt insbesondere im Kaltwaschbereich und bei mittleren Waschttemperaturen, aber auch im Kochwaschbereich eine störende Schaumentwicklung unterdrückt. Weiterhin soll das Entschäumergemisch zu einem rieselfähigen Schaumregulierungsmittel konfektionierbar sein, das im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen lager- und wirkungsstabil bleibt und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausübt.

In der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 sind Schaumregulierungsmittel beschrieben worden, welche die genannte Aufgabe nur deshalb nicht optimal lösen, weil sie auf ein relativ aufwendiges Gemisch aus Paraffinwachs und mikrokristallinem Paraffinwachs angewiesen sind. Außerdem weisen diese Mittel bei der in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnenden maschinellen Wäsche im Niedrigtemperaturbereich in manchen Fällen eine als unzureichend empfundene Entschäumerleistung auf und lassen sich nicht immer befriedigend lagerstabil in pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die bestehende Aufgabe durch Schaumregulierungsmittel gelöst werden kann, welche Carbonsäure-Bisamid und Paraffinwachs mit relativ engem Schmelzbereich enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Entschäumergemisch, welches frei von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden ist, enthaltend

- a) 70 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches, das bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt, und
- b) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, bestehend aus

- (I) einem körnigen, tensidfreien Trägermaterial und
- (II) einem adsorbierten homogenen Entschäumergemisch, das frei ist von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden und das
 - (a) 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie
 - (b) 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält,

wobei das Mittel dadurch gekennzeichnet ist, daß es frei von Kieselsäure ist, das Trägermaterial (I) phosphatfrei und wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist und das Paraffinwachs (Komponente IIa) bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.

Vorzugsweise enthält das Entschäumergemisch 80 Gew.-% bis 92 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 90 Gew.-% Paraffinwachs (a) und 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 18 Gew.-% Bisamid (b).

Das erfindungsgemäße Entschäumergemisch wird insbesondere zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet.

Im erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel sind vorzugsweise 80 Gew.-% bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial (I) und 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthalten.

Das phosphatfreie Trägermaterial (I) weist eine körnige Struktur auf und besteht aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, tensidfreien Verbindungen, in erster Linie aus anorganischen und/oder organischen Salzen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Es enthält vorzugsweise sowohl Alkalicarbonat als auch Alkalisilikat, wobei insbesondere letzteres für die guten Lagerungseigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel verantwortlich ist. Das Trägermaterial enthält vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 70 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 50 Gew.-% Alkalialumosilikat und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalisilikat, kann jedoch zusätzlich weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche, wasserdispergierbare Stoffe enthalten. Zu den zusätzlich verwendbaren Materialien gehören insbesondere Alkalichlorid und Schichtsilikat, beispielsweise Bentonit. Bei dem Alkalisilikat handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5 bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den im Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel brauchbaren Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel die Acetate, Tartrate, Succinate, Carboxymethylsuccinate sowie die Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, wie NTA oder EDTA, Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanpolyphosphonate in Frage, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiaminotetramethylenphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Brauchbar sind ferner wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, beispielsweise Polyacrylate und Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure. Gemische aus anorganischen und organischen Salzen können vielfach mit Vorteil verwendet werden. Derartige zusätzliche organische Trägermaterialien sind vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Trägermaterial, in dem Trägersalzgemisch enthalten. Be-

vorzugtes Alkalimetall in den genannten Alkalisalzen ist dabei in allen Fällen Natrium.

Das Trägermaterial kann darüberhinaus filmbildende Polymere, beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate und Cellulosederivate, enthalten. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Derartige filmbildenden Polymere sind in dem Trägermaterial vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Trägermaterial, enthalten.

Das im Entschäumergemisch (II) enthaltene Paraffinwachs (Komponente a) stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C, insbesondere im Bereich von 55 °C bis 71 °C, erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig

wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen bevorzugte Paraffinwachs-gemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachs-gemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C.

Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse sind beispielsweise Lunaflex^(R) 902 E 36 der Firma Fuller sowie Deawax^(R) DEW 5419 und DEW 5420 der DEA Mineralöl AG.

Komponente (b) des Entschäumergemischs besteht aus Bisamiden, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Die Bisamide liegen vorzugsweise, wie in EP 309 931 beschrieben, in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50 µm auf. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Partikel unter 20 µm, wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10 µm sind. Diese Angaben hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter".

Die Herstellung des Entschäumergemisches (II) kann in der Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze des Bestandteils (a) das feinteilige Bisamid (Komponente b) einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 90 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 100 ° bis 150 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit des Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Bisamid-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der genannten Definition entsprechende Teilchengröße bewirkt werden kann. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Bisamid einsetzen und dispergieren, das von vornherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist.

Auch ein vollständiges Aufschmelzen der Bisamide in der Paraffinschmelze und anschließendes schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes der Bisamide unter gleichzeitigem Homogenisieren der Schmelze kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung der Bisamide führen.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Entschäumergemisches wie auch des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels besteht in der Abwesenheit von Tensiden im Stoffgemisch. Unter Tensiden sind oberflächenaktive Verbindungen mit hydrophobem Molekülteil und hydrophilen anionischen, ampholytischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Gruppen zu verstehen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion eine reinigende beziehungsweise emulgierende Wirkung entfalten. Der hydrophobe Molekülteil besteht im allgemeinen aus einem Kohlenwasserstoffrest beziehungsweise einem substituierten Kohlenwasserstoffrest oder einem in Wasser schwer löslichen Polyglykoetherrest, zum Beispiel einem Polypropylenglykol- bzw. Polybutylenglykol-Etherrest. Verbindungen mit nichtpolarem Molekülaufbau, insbesondere die genannten filmbildenden Polymere, die unter bestimmten Voraussetzungen in Wasser ebenfalls eine Dispergierwirkung entfalten können, fallen nicht unter die Definition "Tenside" und können in den erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmitteln enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Schaumregulierungsmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalisilikat, insbesondere Natriumsilikat, 10 Gew.-% bis 75 Gew.-% Alkalisulfat, insbesondere Natriumsulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Zeolith, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, insbesondere Celluloseether, und bis zu 17 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Wasser.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels enthält 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat, bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, Zeolith und/oder Alkalisulfat, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, Wasser.

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels kann durch Aufbringen des geschmolzenen Entschäumergemisches (II) auf das körnige Trägermaterial (I) erfolgen, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere als Spray, zu dem Trägerkorn. Das Trägerkorn, welches in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung der Trägersalze erzeugt werden kann, wird dabei durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Eine Ausführungsform zur Herstellung besteht darin, das körnige Trägermaterial in kontinuierlichem Strom durch die ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des zumindest teilweise geschmolzenen Entschäumergemischs zu schleudern, wobei Verweilzeiten des Trägermaterials in der heißen Sprühnebelzone von meist weniger als 1 Sekunde erreicht werden können. Weiterhin ist es möglich, unmittelbar im Anschluß daran die Partikel des Schaumregulierungsmittels mit Hilfe eines Gasstroms abzukühlen, so daß die thermische Belastungen des Materials außerordentlich gering gehalten werden kann.

Das vorstehend geschilderte Verfahren greift auf einen Verfahrenstyp zurück, wie er beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 48 312 bekannt ist. Als Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird in dieser Druckschrift eine radförmig ausgebildete Mischvorrichtung beschrieben, in der zwei individuell ausgebildete und anzutreibende radförmige Scheiben übereinander gelagert sind. Der einen Scheibe wird das Feststoffpulver zugeführt, die darunterliegende Scheibe wird mit der flüssigen Komponente beaufschlagt. Beide Scheiben laufen mit hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten, die im Bereich von einigen 100 bis einigen 1000 Umdrehungen pro Minute liegen können. Die jeweils beaufschlagten Schreibeinflächen und insbesondere der Rand der die Flüssigkeit tragenden Scheibe sind so ausgestaltet, daß einerseits die Sprühnebelzone vom Rand des mit hoher Umdrehungsgeschwindigkeit laufenden Rades abgeschleudert und kontinuierlich nachgebildet wird, zum anderen wird das dem anderen radförmigen Element kontinuierlich zugeführte körnige Material durch diese Sprühnebelzone der Flüssigphase hindurchgeschleudert. Auf Grund der hohen Arbeitsgeschwindigkeit kommt es zu der sehr kurzen Berührung der zwei Materialphasen miteinander und damit zu einem zeitlich nur sehr kurzen Kontakt der Feststoffteilchen mit der warmen beziehungsweise heißen Sprühnebelphase. Mit der in der EP 48 312 geschilderten Vorrichtung ist das Verfahren besonders gut durchführbar, doch es ist nicht auf Vorrichtungen dieser Art beschränkt. Wesentlich ist die Einstellung einer relativ kurzen Kontaktzeit, die dadurch erreicht wird, daß das feste Gut durch eine kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone hindurchgeschleudert wird, wobei das feste Material gegebenenfalls vor und/oder hinter der Sprühnebelzone gekühlt werden kann.

Die Herstellung des Schaumregulierungsmittels erfolgt in einer weiteren erfindungsgemäßen Ausgestaltung derart, daß man das Trägermaterial (I) in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, das Entschäumergemisch (II) darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion wird vorzugsweise ein wasserlöslicher, nichttensidischer Dispersionsstabilisator in Form eines in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt, da die Komponenten des Entschäumergemisches im wäßrigen Slurry im allgemeinen nicht ausreichend löslich sind. Beispiele hierfür sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinyl-

ether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlämmung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Mittel. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit des Trägersalzes 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen. Dabei ist die Trocknung durch im Gleichstrom mit dem Sprühgut geführte Trocknungsgase bevorzugt, da so der auf die potentielle Heißluftflüchtigkeit einiger Bestandteile des Entschäumergemisches zurückzuführende Aktivitätsverlust auf ein Minimum gesenkt werden kann.

Ein erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel besteht vorzugsweise aus Partikeln mit Korngrößen nicht über 2 mm, insbesondere von 0,1 mm bis 1,6 mm. Vorzugsweise enthält es nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße über 0,8 mm, und nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 25 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße unter 0,2 mm. Das erfindungsgemäße Schaumregulierungsmittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 300 Gramm pro Liter bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere von 450 Gramm pro Liter bis 800 Gramm pro Liter auf. Vorzugsweise wird es zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, wobei als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel ihre geringe Einsatzmenge bei guter Entschäumerleistung zu bemerken ist. So gelingt es, die Entschäumerleistung üblicher Silikon-Entschäumer in der Hochtemperaturwäsche bei etwa 90 °C mit gewichtsgleichen Mengen, bezogen auf Aktivsubstanz, der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel auf Paraffin-Basis zu erreichen. Im Niedrigtemperaturbereich beziehungsweise während der anfänglichen Aufheizphase der Mittel- und Hochtemperaturwäsche sind die erfindungsgemäßen Schaumregulatoren den bisher üblichen Entschäumern in der Regel überlegen. Eine insbesondere Silikon-Schauminhibitoren überlegene Entschäumerwirkung weisen die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel in wäßrigen Lösungen auf, die Alkylpolyglykosid und/oder lineares Alkylsulfat auf Fettalkoholbasis und/oder neutralisierte Sulfonierungsprodukte von Fettsäure-Niedrigalkylestern, sogenannte Estersulfonate, als Tensidkomponente enthalten.

Sie werden demgemäß vorzugsweise zur Herstellung pulverförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, deren Tensidkomponente ein Alkylsulfat mit einer Alkylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, ein Alkylpolyglykosid, insbesondere auf Glucosebasis, mit einer Alkylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen, ein Alkalisalz eines Sulfonierungsproduktes eines Methyl- oder Ethylesters einer Fettsäure mit 12 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen enthält.

Beispiele

Beispiel 1 : Herstellung von Schaumregulierungsmitteln

Durch Zusammenmischen von in Wasser vorgequollenem Celluloseether mit der Paraffin-Bisamid-Schmelze, Vermischen mit der separat hergestellten wäbri-

Tabelle 1: Pulverzusammensetzung [Gew.-%]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Paraffin ^{a)}	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8
Bisamid ^{b)}	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Natriumcarbonat	3	3	3	3	35	35
Natriumsulfat	60	50	17	29	-	40
Zeolith Na-A	-	-	25	15	27	-
Schichtsilikat ^{c)}	-	8	8	8	-	-
Natriumsilikat ^{d)}	20	20	20	20	10	10
Celluloseether ^{e)}	2	2	2	2	1	1
Wasser	5	7	15	12	17	4

a) DEW 5419 (Erstarrungspunkt gemäß DIN /50 2207 67 °C), Hersteller DEA Mineralöl AG

b) N,N'-Bis-stearoyl-ethylendiamin

c) Laundrosil^(R) DGA, Hersteller Süd-Chemie

d) Verhältnis SiO₂ zu Na₂O : 3,0

e) 80:20 Gemisch aus Na-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose

gen Aufschlämmung von Natriumcarbonat, Natriumsulfat sowie gegebenenfalls Zeolith und/oder Schichtsilikat und anschließendes Vermischen mit dem Natriumsilikat, wobei der Zeolith in Form einer ca. 50-gewichtsprozentigen wäßrigen Aufschlämmung und das Natriumsilikat in Form einer ca. 35-gewichtsprozentigen Wasserglas-Lösung eingesetzt wurde, wurden aus den in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffen wäßrige Aufschlämmungen erzeugt, die jeweils etwa 34 Gew.-% Wasser enthielten. Diese Aufschlämmungen wurden auf Temperaturen von etwa 80 °C bis 90 °C erwärmt und in einem Trockenturm versprüht, wobei Heißluft (Temperatur 238 °C an der Eintrittsstelle) im Gleichstrom geführt wurde. Dabei wurden die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten rieselfähigen Pulverprodukte S1 bis S6 erhalten, die frei von Teilchen über 2 mm Durchmesser waren, Anteile an Teilchen über 0,8 mm von 1 Gew.-% und an Teilchen unter 0,2 mm von 21 Gew.-% aufwiesen und eine Schüttdichte von 650 Gramm pro Liter besaßen.

Beispiel 2

Durch einfaches Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Menge des erfindungsgemäßen Schaumregulators S1 mit üblichen Universalwaschmittelbasispulvern W1 bis W3, ohne Schaumregulierungskomponente, welche die in Tabelle 2 angegebenen Tensidkomponenten enthielten, wurden Waschmittel hergestellt. Die in Tabelle 2 angegebenen Einsatzmengen der Schaumregulatoren wurden durch Waschversuche (Trommelwaschmaschine Miele W 717, 3,5 kg saubere Wäsche, Wasserhärte 3 °d, Dosierung 98 g Waschmittel) ermittelt und sind im Hinblick auf das Schaumverhalten des jeweiligen Waschmittels unter diesen Bedingungen optimiert (mittlere Schaumbildung ohne Übersäumen und ohne Flottenverlust bei 30 °C, 40 °C und 90 °C). Dabei zeigte sich, daß weder bei S1 noch im Fall der Schaumregulatoren S2 bis S6 die Einsatzmenge, bezogen auf jeweilige Aktivsubstanz, eines üblichen Schauminhibitors V1 auf Silikon-Basis (eingesetzt in Form eines Granulats, welches 8 Gew.-% Silikon, 35 Gew.-% Natriumcarbonat, 41 Gew.-% Natriumsulfat, 10 Gew.-% Natriumsilikat, 1 Gew.-% Celluloseether und 5 Gew.-% Wasser enthielt) überschritten werden musste.

Die Aktivität der erfindungsgemäßen Schaumregulatoren nahm im Unterschied zu einem im Vergleich getesteten Schaumregulator gemäß EP 309 931 bei Lagerung der diese enthaltenden Waschmittel über mehrere Monate nicht signifikant ab.

Tabelle 2: Schaumregulatoren in Waschmitteln [Gew.-% Aktivsubstanz]

Waschmittel	Tensidkomponente	V1	S1
W1	8 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata)	0,15	0,15
	6 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata) + 2 Gew.-% Alkylsulfatb)	0,17	0,17
W2	7,5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata)	0,17	0,17
	5,5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata) + 2 Gew.-% Alkylsulfatb)	0,17	0,17
	7,5 Gew.-% Alkylsulfatb)	0,70	0,70
W3	8 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata)	0,20	0,20
	6 Gew.-% Alkylbenzolsulfonata) + 2 Gew.-% Alkylsulfatb)	0,30	0,30
	8 Gew.-% Alkylsulfatb)	0,60	0,50

a) Lineares C_{12/15}-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz

b) Na-C_{16/18}-Alkylsulfat

Patentansprüche

1. Entschäumergemisch, welches frei von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden ist, enthaltend
 - (a) 70 Gew.-% bis 99,9 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches, das bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt, und
 - (b) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids.
2. Entschäumergemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 80 Gew.-% bis 92 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 90 Gew.-% Paraffinwachs (a) und 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 18 Gew.-% Bisamid (b) enthält.
3. Körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, bestehend aus
 - (I) einem körnigen, tensidfreien Trägermaterial und
 - (II) einem adsorbierten homogenen Entschäumergemisch, das frei ist von Siloxanpolymeren und emulgierend beziehungsweise dispergierend wirkenden Tensiden und das
 - (a) 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie
 - (b) 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält,dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Kieselsäure ist, das Trägermaterial phosphatfrei und wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist und das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei einer Temperatur unterhalb von 90 °C zu 100 Gew.-% in flüssiger Form vorliegt.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 80 Gew.-% bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 88 Gew.-% bis 98 Gew.-% Trägermaterial (I) und 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% Entschäumergemisch (II) enthält.

5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Entschäumergemisch (II) 80 Gew.-% bis 92 Gew.-%, insbesondere 82 Gew.-% bis 90 Gew.-% Paraffinwachs (a) und 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 18 Gew.-% Bisamid (b) enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (I) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 70 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 50 Gew.-% Alkalialumosilikat und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalisilikat enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, filmbildendes Polymer enthält.
8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nicht über 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% zusätzliches organisches Material, insbesondere Acetate, Tartrate, Succinate, Carboxymethylsuccinate, Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, Hydroxyalkanphosphonate, Aminoalkanpolyphosphonate, wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren und/oder deren Gemische, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs (Bestandteil II a) bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-% und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% aufweist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei 30 °C einen Flüssiganteil von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und bei 60 °C einen Flüssiganteil von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-% aufweist.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwaxes erreicht wird, unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C liegt.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Bisamid (Bestandteil II b) ein Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit einer gesättigten C₁₄₋₁₈-Carbonsäure ist.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalisilikat, 10 Gew.-% bis 75 Gew.-% Alkalisulfat, bis zu 35, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Zeolith, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer und bis zu 17 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Wasser enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% Alkalicarbonat, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat, bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, Zeolith und/oder Alkalisulfat, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-% Wasser.
15. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wäßrigen Lösung oder Aufschlämmung des Trägermaterials (I), die 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Wasser enthält, das Entschäumergemisch (II), gegebenenfalls unter Zusatz von nicht über 5 Gew.-% eines in Wasser löslichen beziehungsweise quellfähigen Polymeren, dispergiert und die Dispersion sprühtrocknet.
16. Verfahren zur Herstellung eines Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Trägermaterial (I) in kontinuierlichem Strom durch die ebenfalls kontinu-

ierlich erzeugte Sprühnebelzone des zumindest teilweise geschmolzenen Entschäumergemischs (II) geschleudert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Adsorption auf dem Trägermaterial (I) bestimmte Entschäumergemisch (II) durch Abkühlen eines Gemisches der Komponenten (a) und (b) von einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereiches von (b) auf eine Temperatur unterhalb desselben erzeugt wird.
18. Verwendung eines Entschäumergemisches gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln.
19. Verwendung eines körnigen Schaumregulierungsmittels gemäß einem der Ansprüche 3 bis 14 zur Herstellung von pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
20. Verwendung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensidkomponente des Wasch- oder Reinigungsmittels ein Alkylsulfat mit einer Alkylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, ein Alkylpolyglykosid, insbesondere auf Glucosebasis, mit einer Alkylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen, ein Alkalisalz eines Sulfonierungsproduktes eines Methyl- oder Ethylesters einer Fettsäure mit 12 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC5: B01D 19/04, C11D 3/18, C11D 11/02
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)

IPC5: B01D, C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0309931 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 5 April 1989 (05.04.89), Claims 1, 10 -- -----	1,2,15,18-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1993 (01.06.93)

Date of mailing of the international search report

16 July 1993 (16.07.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

30/04/93

International application No.
 PCT/EP 93/00462

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0309931	05/04/89	DE-A- 3732947 US-A- 5002695	13/04/89 26/03/91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00462

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: B01D 19/04, C11D 3/18, C11D 11/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: B01D, C11D

Recherte, 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A2, 0309931 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 5 April 1989 (05.04.89), Ansprüche 1,10 ----- -----	1,2,15,18-20

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, 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1 Juni 1993

16. 06. 93

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



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

Eva Iversen Hasselrot

