

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11D 3/30, 3/395, 17/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/14296</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05629</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. September 1998 (05.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 40 669.6 16. September 1997 (16.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder: LÖFFLER, Matthias; Hohe Kanzel Strasse 14, D-65527 Niedernhausen (DE). REINHARDT, Gerd; Frei- herr-vom-Stein-Strasse 37, D-65779 Kelkheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: BLEACHING ACTIVATORS BASED ON AMMONIUM NITRILE IN THE FORM OF COATED GRANULES</p> <p>(54) Bezeichnung: GECOATETE AMMONIUMNITRIL-BLEICHAKTIVATORGRANULATE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns bleaching activators based on ammonium nitrile in the form of coated granules, obtained by coating granules based on ammonium nitrile with a water-soluble coating substance. The base granules are preferably soaked during or after being coated with the coating substance.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gecoatete Bleichaktivator-Granulate von Ammoniumnitrilen, die durch Umhüllen eines Ammoniumnitril-Basisgranulats mit einer wasserlöslichen Coatingsubstanz erhalten wurden. Vorzugsweise werden die Basisgranulate während oder nach dem Umhüllen mit der Coatingsubstanz getempert.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

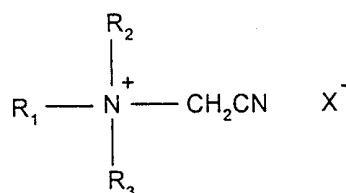
## Gecoatete Ammoniumnitril-Bleichaktivatorgranulate

Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile in Waschmitteln, Fleckensalzen und Maschinengeschirrspülmitteln. Sie ermöglichen eine bleichende Wirkung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, indem sie mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid - meist Perborate oder Percarbonate - unter Freisetzung einer organischen Peroxycarbonsäure reagieren bzw. beim Einsatz von Ammoniumnitrilen als Aktivator eine Peroxyimidsäure als bleichendes Agens bilden.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH). Es sei beispielsweise auf GB-A-836 988, GB-A-907 356, EP-A-0 098 129 und EP-A-0 120 591 verwiesen.

Mittlerweile haben kationische Bleichaktivatoren, die eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, an Bedeutung gewonnen, da sie hocheffektive Bleichaktivatoren sind. Solche kationischen Bleichaktivatoren sind beispielsweise in GB-A-1 382 594, US-A-4 751 015, EP-A-0 284 292 und EP-A-0 331 229 beschrieben.

Ammoniumnitrile der Formel



bilden dabei eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen

dieser Art und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind beschrieben in EP-A-303 520, EP-A-464 880, EP-A-458 396 und US-4 883 917. Bei allen dort beschriebenen Verbindungen ist das Stickstoffatom der Ammoniumgruppe durch Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppen substituiert. Eine weitere Klasse von Ammoniumnitrilen ist in der Deutschen Patentanmeldung 19605526 beschrieben.

Die hohe Reaktivität und Hydrolyseempfindlichkeit der Bleichaktivatoren, insbesondere in Gegenwart alkalischer Waschmittelbestandteile, erfordert jedoch, die genannten Ammoniumnitrile zu granulieren, um eine ausreichende Lagerstabilität zu gewährleisten und um die bleichaktivierende Wirkung erst im Waschgang freizusetzen.

Zur Granulierung dieser Substanzen sind in der Vergangenheit zahlreiche Hilfsstoffe und Verfahren vorgeschlagen worden. In EP-A-0 037 026 wird ein Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Aktivatorgranulates aus 90 bis 98 % Aktivator mit 10 bis 2 % Celluloseether, Stärke oder Stärkeether beschrieben. Granulate bestehend aus Bleichaktivator, filmbildenden Polymeren und Zusätzen einer organischen C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbon-, Hydroxycarbon- oder Ethercarbonsäure werden in WO 90/01535 angeführt. Aus EP-A-0 468 824 sind Granulate aus Bleichaktivator und einem filmbildenden Polymer, das bei pH 10 besser löslich ist als bei pH 7, bekannt. DE-OS-44 39 039 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Aktivatorgranulats durch Vermischen eines trockenen Bleichaktivators mit einem trockenen, anorganischen, hydratwasserhaltigen Bindematerial, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße. Ein wasserfreies Herstellverfahren durch Kompaktierung des Bleichaktivators ohne Einsatz von Wasser mit mindestens einem mit Wasser quellbaren Hilfsstoff ist aus EP-A-0 075 818 bekannt.

Nachteilig bei diesen Aktivatorgranulaten ist, daß die Eigenschaften des Granulates im wesentlichen durch das Bindemittel und das verwendete Granulierverfahren festgelegt sind und oft neben den in der Literatur beschriebenen Vorteilen auch

gewisse Nachteile, z.B. nicht optimale Wirkstofffreisetzung, geringe Abriebfestigkeit, hoher Staubanteil, ungenügende Lagerstabilität, Entmischung im Pulver oder Farbschädigung des Gewebes beim Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln aufweisen.

Um an Granulaten definierte Eigenschaften einzustellen, wird oftmals nachträglich zum Granulierschritt ein Coatingschritt durchgeführt. Gängige Verfahren sind das Coaten in Mischern (mechanisch induzierte Wirbelschicht) oder das Umhüllen in Wirbelschichtapparaturen (pneumatisch induzierte Wirbelschicht).

So wird in WO-92/13798 für einen Bleichaktivator ein Coating mit einer wasserlöslichen oberhalb 30°C schmelzenden organischen Säure und in WO-94/03305 ein Coating mit einem wasserlöslichen sauren Polymer zur Reduzierung der Farbschädigung der Wäsche beschrieben.

Aus WO-94/26862 ist das Coating eines Granulates, bestehend aus Bleichaktivator und wasser- und oder alkalilöslichem Polymer, mit einer zwischen 30°C und 100°C schmelzenden organischen Verbindung zur Reduzierung der Entmischung im pulverförmigen Endprodukt bekannt. Dabei wird das Aktivatorgranulat in einem Lödige-Pflugscharmischer vorgelegt, ohne Verwendung des Zerhackers bei Raumtemperatur mit 160 bis 180 U/min umgewälzt und dann mit der heißen Schmelze besprüht. Nachteil dieses Verfahrens ist eine sehr schlechte Coatingqualität, die zwar eine Reduzierung der Entmischung im pulverförmigen Endprodukt bewirkt, jedoch keinen Einfluß auf die anderen Granulateigenschaften, wie z.B. Wirkstofffreisetzung, Abriebfestigkeit, Staubanteil oder Lagerstabilität hat. Der positive Effekt auf das Entmischungsverhalten ist vermutlich auf ein tröpfchenförmiges Erstarren der Coatingsubstanz auf der Granulatoberfläche zurückzuführen, wodurch ein Verhaken des Granulatkorns im Schüttgut bewirkt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Entwicklung eines Coatingverfahrens für Aktivatorgranulate mit einem Gehalt an Ammoniumnitril als Aktivator, das ein

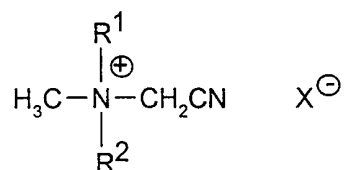
gezieltes Einstellen der Granulateigenschaften in einem weiten Bereich bei gleichzeitig optimaler Ausnutzung des Coatingmaterials ermöglicht.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch ein Coaten mit einer wasserlöslichen Substanz. Das so gecoatete Granulat kann während oder nach dem Coating getempert werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit gecoatete Granulate eines Ammoniumnitrils sowie ein Verfahren zur Herstellung eines gecoateten Granulats eines Ammoniumnitrils, wobei man ein Basisgranulat eines Ammoniumnitrils mit einer wasserlöslichen Coatingsubstanz umhüllt. Dieses gecoatete Granulat kann während des Coatens oder im Anschluß daran getempert werden.

Für die Basisgranulate können alle Ammoniumnitrile verwendet werden, die in granulierter Form einen Schmelzpunkt oberhalb von 60°C aufweisen. Insbesondere kommen dabei die in der oben erwähnten Literatur beschriebenen Ammoniumnitrile in Frage.

Besonders bevorzugt sind Ammoniumnitrile der Formel



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und X ein Anion, beispielsweise Chlorid oder Methosulfat bedeuten.

Die Basisgranulate können ein oder mehrere dieser Ammoniumnitrile enthalten oder zusätzlich auch Bleichaktivatoren anderer Struktur, beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylenhildiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat

(TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucuril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH).

Diese Basisgranulate können die üblichen Granulierhilfsmittel enthalten, welche einen Schmelzpunkt von über 60°C, vorzugsweise über 100°C haben sollen. In Frage kommen hier filmbildende Polymere, z.B.: Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Homo-, Co-, Pfcopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Salze; Organische Substanzen, z.B.: Cellulose, vernetztes Polyvinylpyrrolidon oder anorganische Substanzen, z.B.: Kieselsäure, amorphe Silikate, Zeolithe, Bentonite, Alkalischichtsilikate der Formel  $MM'Si_xO_{2x-1} \cdot y H_2O$  (M, M' = Na, K, H; x = 1.9 - 23; y = 0 - 25), Ortho-, Pyro-, Polyphosphate, Phosphonsäuren und deren Salze, Sulfate, Carbonate, Bicarbonate. Je nach Bedarf können diese Granulierhilfsmittel als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden.

Neben dem Bleichaktivator und dem Granulierhilfsmittel können die Bleichaktivatorbasisgranulate noch weitere Zusatzstoffe enthalten, die die Eigenschaften wie zum Beispiel Lagerstabilität und Bleichaktivierungsvermögen verbessern. Zu diesen Zusatzstoffen zählen anorganische Säuren, organische Säuren wie etwa ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/oder Ethercarbonsäuren sowie deren Salze, Komplexbildner, Metallkomplexe und Ketone. Je nach Bedarf können die vorgenannten Zusatzstoffe als Einzelstoffe oder als Gemische eingesetzt werden.

Die Herstellung dieser Basisgranulate erfolgt durch Vermischen des trockenen Bleichaktivators mit dem trockenen Granulierhilfsmittel, Verpressen dieser Mischung zu größeren Agglomeraten und Zerkleinern dieser Agglomerate auf die gewünschte Korngröße.

Das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Granulierhilfsmittel beträgt üblicherweise 50:50 bis 98:2, vorzugsweise 70:30 bis 96:4. Die Menge der Zusatzstoff richtet sich insbesondere nach deren Art. So werden acidifizierende Zusätze und organische Katalysatoren zur Leistungssteigerung der Persäure in Mengen von 0-20 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt, Metallkomplexe hingegen in Konzentrationen im ppm Bereich.

Als Coatingsubstanzen kommen alle Verbindungen oder deren Mischungen in Frage, die bei Raumtemperatur fest sind und im Bereich von 30 bis 100°C erweichen oder schmelzen. Beispiele hierfür sind:

C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub>-Fettsäuren (z.B.: Laurin-, Myristin-, Stearinsäure); C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub>-Fettalkohole; Polyalkenylglykole (z.B. Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol); Nonionics (z.B. C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub>-Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO); Anionics (z.B. Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C<sub>8</sub>-C<sub>31</sub>-Kohlenwasserstoffresten); Polymere (z.B. Polyvinylalkohole); Wachse (z.B.: Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse); Silikone.

In der im Bereich von 30 bis 100°C erweichenden oder schmelzenden Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Temperaturbereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, z.B.: Polymere (z.B. Homo-, Co- oder Pfropfcopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon); Organische Substanzen (z.B. ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze); Farbstoffe; Anorganische Substanzen (z.B.: Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate).



Je nach den gewünschten Eigenschaften des gecoateten Aktivatorgranulates kann der Gehalt an Hüllsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf gecoatetes Aktivatorgranulat, betragen.

Zum Aufbringen der Hüllsubstanzen können Mischer (mechanisch induzierte Wirbelschicht) und Wirbelschichtapparate (pneumatisch induzierte Wirbelschicht) benutzt werden. Als Mischer sind z.B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugi-Mischer möglich. Die Temperung kann bei Verwendung eines Mixers in einem Granulatvorwärmer und/oder im Mischer direkt und/oder in einem dem Mischer nachgeschalteten Fließbett erfolgen. Zur Kühlung des gecoateten Granulates können Granulatkühler oder Fließbettkühler eingesetzt werden. Im Falle von Wirbelschichtapparaturen erfolgt die Temperung über das zur Aufwirbelung verwendete Heißgas. Das nach dem Wirbelschichtverfahren gecoatete Granulat kann ähnlich wie beim Mischerverfahren über einen Granulatkühler oder einen Fließbettkühler abgekühlt werden. Sowohl beim Mischerverfahren als auch beim Wirbelschichtverfahren kann die Coatingsubstanz über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden.

Die fakultative Temperung besteht in einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, jedoch gleich oder unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur der jeweiligen Hüllsubstanz. Bevorzugt arbeitet man bei einer Temperatur, die knapp unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur liegt.

Die Korngröße des gecoateten Bleichaktivatorgranulats beträgt von 0.1 bis 2.0 mm, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 mm und besonders bevorzugt von 0.3 bis 0.8 mm.

Die genaue Temperatur bei der Temperung bzw. die Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt der Coatingsubstanz ist abhängig von der Coatingmenge, der Temperzeit und den für das gecoatete Bleichaktivatorgranulat gewünschten

Eigenschaften und muß für das jeweilige System in Vorversuchen ermittelt werden.

Die Zeitdauer für die Temperung beträgt ungefähr 1 bis 180, vorzugsweise 3 bis 60, besonders bevorzugt 5 bis 30 Minuten.

Der Vorteil dieser Temperung liegt darin, daß das flüssige Coatingmittel nicht zu schnell erstarrt und dadurch die Möglichkeit hat, als dünner Film auf der Granulatoberfläche zu verlaufen. Man erreicht so ein sehr gleichmäßiges Überziehen des Kornes in dünner Schicht mit der Coatingsubstanz und einen optimalen Coatingeffekt bei Einsatz einer minimalen Menge Coatingsubstanz. Bei üblichen Verfahren, d.h. ohne Temperungsschritt, tritt ein zu schnelles Erstarren der Einzeltröpfchen auf der kalten Granulatoberfläche ein. Infolgedessen wird die Oberfläche nur mit feinen Einzeltröpfchen belegt und weist noch große Coatingfehlstellen auf. Der gewünschte Coatingeffekt wird dadurch nur unzureichend erzielt bzw. eine deutlich höhere Menge Coatingsubstanz ist zur Erzielung eines gewünschten Coatingeffektes erforderlich. Letzteres reduziert aber den Gehalt an Aktivatorsubstanz, was vielfach unerwünscht ist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die Eigenschaften der Ammoniumnitrilgranulate durch geeignete Wahl der Coatingsubstanz, der Coatingmenge und der Temperaturführung des Prozesses in weiten Bereichen gezielt auf die gewünschten Anforderungen hin optimiert werden. Dabei ist vor allem die gezielte Optimierung folgender Aktivatorgranulateigenschaften möglich.

#### 1. Zeitlich optimierte Wirkstofffreisetzung

Zur Vermeidung der Wechselwirkung zwischen dem Bleichsystem und dem Enzymsystem ist eine zeitlich geringfügig verzögerte Reaktion und Wirkstofffreisetzung des Bleichsystems bei gleichzeitig schneller Enzymwirkung vorteilhaft. Auf diese Weise können die Enzyme in den ersten Minuten des Waschprozesses ihre Waschkraft voll entfalten ohne durch das

Bleichsystem geschädigt zu werden. Erst nachdem die Enzyme ihre Arbeit verrichtet haben, wird dann durch Reaktion des Bleichaktivators mit der Wasserstoffperoxidquelle der Bleichprozeß in Gang gesetzt. Durch geeignetes Coating des Bleichaktivators kann die Reaktivität, d.h. die Auflösengeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeit der Persäurebildung gezielt auf das Enzymsystem abgestimmt werden. Bei dem Verfahren ist eine gezielte Einstellung der Persäurebildungsgeschwindigkeit bei gleichzeitig minimaler Menge Coatingsubstanz und daher maximalem Aktivatorgehalt möglich.

## 2. Erhöhung der Abriebfestigkeit

Durch Coating eines Granulates mit erweichenden oder schmelzenden Substanzen kann die Abriebfestigkeit eines Aktivatorgranulates erhöht werden. Dabei ist die Erhöhung der Abriebfestigkeit umso größer, je besser die Granulatoberfläche mit der Coatingsubstanz umhüllt ist. Durch das erfindungsgemäße Coating-Verfahren kann mit minimaler Coatingmenge ein optimales Verlaufen der Coating-Substanz auf der Granulatoberfläche und damit eine optimale Verbesserung der Abriebfestigkeit bewirkt werden.

## 3. Erhöhung der Lagerstabilität

Bei Lagerung eines Wasch- und Reinigungsmittels kann es an der Grenze zwischen Aktivator Korn und direkt benachbartem Korn der Wasserstoffperoxidquelle zu einer Reaktion mit anschließendem Aktivsauerstoffverlust und damit zu unkontrolliertem Abbau des Bleichsystems kommen. Durch ein optimales Coating, wie es nur durch das erfindungsgemäße Coatingverfahren möglich ist, wird an der Korngröße eine vollständige Schutzschicht aufgebaut, die dann eine Reaktion des Aktivatorkorns mit dem Korn der Wasserstoffperoxidquelle während der Lagerung unterbindet. Bei Verwendung wasserlöslicher und/oder niedrig

schmelzender Coatingsubstanzen kann trotzdem im Waschprozeß die erforderliche Bleichleistung erzielt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln, pulverförmigen Allzweckreinigern und Gebißreinigern. In diesen Formulierungen werden die erfindungsgemäßen Granulate meist in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt. Beispiele dafür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden. Daneben kann die Formulierung dem Stand der Technik entsprechend weitere Waschmittelbestandteile aufweisen, wie organische oder anorganische Builder und Co-Builders, Tenside, Enzyme, Waschadditive, optische Aufheller und Parfüm.

## Beispiele

### Beispiel 1 Herstellung

In einem 50 l - Lödige-Mischer werden 10 kg einer Mischung aus 92 Gew.-% Ammoniumnitrit (Trimethylammoniumacetoneitrit Toluolsulfonat) und 8 Gew.-% Bentonit (Laundrosil DGA) mit einer Drehzahl von 70 U/min über einen Zeitraum von 10 min intensiv gemischt. Diese homogene Mischung wird anschließend auf einem Walzenkompaktor Pharmapaktor (Fa. Bepex (DE)) mit einer Presskraft von 50 bis 60 kN zu Schülpen verpreßt, die dann in einer zweistufigen Mahlung, Vormahlung mit Zahnscheibenwalzen (Fa. Alexanderwerk (DE)) und Zerkleinerung in einem Passiersieb (Fa. Frewitt (DE)) bei einer Maschenweite von 2000 µm zerkleinert werden.

Man erhält 5.3 kg eines als G1 bezeichneten Granulats mit einer Korngrößenverteilung von 200 bis 1600 µm (Ausbeute: 53 %), sowie 2.8 kg Feinanteil < 200 µm (28 %), die durch erneute Kompaktierung rezykliert werden können, und 1.9 kg Grobanteil > 1600 µm (19 %), die durch erneute Mahlung

aufgearbeitet werden können.

Beispiel 2: Coating nach dem Wirbelschichtverfahren mit nachgeschalteter  
Temperung

500 bis 600 g Granulat (G1) wurden in der Wirbelschicht (Wirbelschichtapparatur Strea 1, Fa. Aeramatic) vorgelegt und mit einer ca. 80°C heißen Schmelze von Stearinsäure besprüht. Dabei wurde im einen Fall zu Vergleichszwecken das Wirbelbett mit niedrigen Temperaturen betrieben und nach Beendigung des Aufsprühens nochmals für ca. 5 min nachgekühlt. Im anderen Fall wurde nach dem bevorzugten Verfahren das gecoatete Granulat erneut in der Wirbelschicht vorgelegt und getempert. Dazu wurde das Wirbelbett schrittweise auf Temperaturen von etwa 65 bis 70°C erwärmt und diese Produkttemperatur für etwa 5 bis 8 min. konstant gehalten. Anschließend wurde das getemperte Produkt schrittweise wieder abgekühlt.

Die Coatingqualität der Produkte wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Persäurebildung bei einer Temperatur von 20°C beurteilt. Je langsamer die Persäurebildung ist, desto besser ist der erzielte Coatinggrad.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Persäurebildung wurden in einem 2 l - Becherglas 1 l destilliertes Wasser, 8.0 g Testwaschmittel WMP und 1.5 g Natriumperborat Monohydrat bei 20°C vorgelegt und mit einem Magnetrührer bei 250 bis 280 U/min gerührt. Nach 1 bis 2 min wurden dann 0.5 g des gecoateten Granulates zugegeben. Nach einer Minute wurde ein Aliquot von 50 ml abpipettiert und in einen Erlenmeyerkolben auf 150 g Eis und 5 ml 20 %ige Essigsäure gegeben. Nach Zusatz von 2 bis 3 ml 10 %iger Kaliumiodidlösung wurde zügig mit 0.01 molarer Natriumthiosulfatlösung bis zum potentiometrischen Äquivalenzpunkt titriert (Titroprozessor 716 DMS, Fa. Metrohm) und aus der verbrauchten Menge Natriumthiosulfat die Menge Persäure berechnet. In Abständen von 2 bis 5 min wurden dann weitere Proben entnommen und wie beschrieben titriert. Der ganze Vorgang wurde so oft wiederholt, bis nach drei aufeinanderfolgenden Titrationen gleiche oder sogar fallende Persäuremengen gefunden wurden. Die maximal

gefundene Persäuremenge wurde dann zu 100 % gesetzt und auf dieser Basis schließlich die nach 5, 10 und 20 Minuten gebildete Persäuremenge in Prozent als Maß für die Geschwindigkeit der Persäurebildung bestimmt.

Tabelle 1: Geschwindigkeit der Bildung von Persäure von ungecoateten bzw. im Wirbelschichtverfahren gecoateten Granulaten I mit oder ohne anschließender Temperung

gebildete Peressigsäure [%]	5 min	10 min	20 min
G1 (ungeoated)	70	92	100
G1 +10 % Stearinsäure, getempert	11	24	50
G1 + 20 % Stearinsäure, getempert	14	25	54
G1 + 10 % Stearinsäure, ungetempert	72	87	97
G1+ 20 % Stearinsäure, ungetempert	42	63	82

Durch Coaten wird die Freisetzung von Persäure zeitlich stark verzögert. Durch Temperung läßt sich bei gleicher Coatingmenge die Coatingqualität, ausgedrückt durch die Verzögerung der Persäurebildung, deutlich verbessern (Vergleich der Produkte 2 und 4 bzw. Produkte 3 und 5). Zur Erzielung einer optimalen Coatingqualität ist bei geeigneter Temperung eine Menge von 10 % Coatingsubstanz ausreichend (Produkt 2).

Beispiel 3: Lagerstabilität von Ammoniumnitrit-Granulaten in  
Waschmittelformulierungen

Die Prüfung der Lagerstabilität erfolgte in vorgefertigten Faltschachteln (Höhe-, 6,5 cm; Breite 3,2 cm; Tiefe 2,2 cm) bei 38°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit (rF) über einen Zeitraum von 28 Tagen. Jede Faltschachtel wurde mit einem homogenen Gemisch aus 8,0 g Testwaschmittel WMP, 1,5 g Natriumpercarbonat und 0,5 g des zu prüfenden Ammoniumnitrit-Granulates gefüllt und dann oben mit Tesafilm verschlossen. Alle Proben wurden am gleichen Tag gemischt und abgefüllt. Die gefüllten Faltschachteln wurden dann mit genügend Abstand voneinander in den Klimaschrank gestellt und bei 38°C/80% rF gelagert. Nach 0, 3, 6, 9, 15, 23 und 28 Tagen Lagerzeit wurden die Proben aus dem Klimaschrank entnommen, die Probe bei 20°C in 1 l destilliertes Wasser unter Rühren mit einem Magnetrührer (250 bis 280 U/min) eingetragen und 1 g Natriumpercarbonat zugesetzt. Die weitere Bestimmung der gebildeten Menge an Persäure erfolgte analog den Angaben in Beispiel 2. Aus dem gefundenen Maximalwert der Persäure wurde dann der Ammoniumnitrit-Gehalt der Probe berechnet. Der Ammoniumnitrit-Erhaltungsgrad stellt den prozentualen Ammoniumnitrit-Gehalt der Probe nach Lagerung bezogen auf den Ammoniumnitrit-Gehalt der ungelagerten Probe dar.

Tabelle 2: Lagerstabilität in Waschmittelformulierungen von im  
Wirbelschichtverfahren gecoateten Ammoniumnitrit-Granulaten

Ammoniumnitrit-Granulat (G1)	Ammoniumnitrit-Erhaltungsgrad nach Lagerung						
	0d	3d	6d	9d	15d	23d	28d
G1	100	29	15	12	10	7	6
G1 + 10 % Stearin- säure, getempert	100	88	69	62	57	55	55
G1 + 10 % Stearin- säure, ungetempert	100	69	35	30	28	26	23

## Beispiel 4

Die Prüfung der Lagerstabilität der gecoateten Granulate wurde zudem unter praxisnahen Bedingungen in einer Mehrkomponenten-Waschmaschine Öko-Lavamat 6753 (AEG, Nürnberg) an Bleichtestgeweben in Gegenwart reiner Testwäsche geprüft. Entsprechend den Dosiervorschriften für Wasserhärtebereich 3 werden 70 g Referenzwaschmittel (WMP) in die dafür vorgesehenen Einspülkammern der Waschmaschine gegeben. Als Bleichkomponente wurden in die dafür vorgesehene Einspülkammer 8.0 g Percarbonat gegeben sowie

- a) 3.18 g Granulat G1 + 10 % Stearinsäure (82 %) gecoatet, getempert
- b) 3.18 g Granulat G1 + 10 % Stearinsäure (82 %) gecoatet, nicht getempert.
- c) 2.93 g Granulat G1 (92 %) ungecoated

Zum Vergleich wurde Ammoniumnitril Trimethylammoniumacetonitril Toluolsulfonat (2,7 g) in Pulverform geprüft (Bsp. 4d)

Als Ballaststoff werden 2 kg Frotteegewebe verwendet, als Testanschmutzung 10 bleichbare Anschmutzungen (Tee, Rotwein, Curry, Gras der Wäschereiforschung Krefeld). Die Wäsche wurde im Hauptwaschgang bei 40°C gewaschen. Die Auswertung erfolgt durch Bestimmung des Weißgrades nach der Wäsche durch Addition der Remissionsdifferenzen.

Tabelle 3: Remissionsdifferenzen der Bleichkomponenten a) - d)

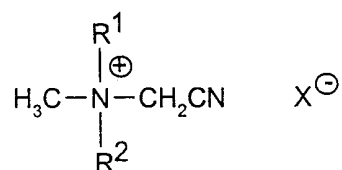
Bsp. 4a)	Bsp. 4b)	Bsp. 4c)	Bsp. 4d)
352	304	275	50

T = 40°C, Tee, Rotwein, Curry, Gras



## Patentansprüche

1. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate von Ammoniumnitrilen, erhältlich durch Umhüllen eines Ammoniumnitril-Basisgranulats mit einer Coatingsubstanz.
2. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat ein Ammoniumnitril der Formel



enthält, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und X ein Anion bedeuten.

3. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumnitril-Basisgranulat einen Schmelzpunkt von über 100°C aufweist.
4. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Coatingsubstanz einen Erweichungs- oder Schmelzpunkt im Bereich von 30 bis 100°C hat.
5. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Temperung während oder nach dem Coatingschritt bei Temperaturen in der Nähe des Erweichungs- oder Schmelzpunktes der Coatingsubstanz erhalten werden.
6. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniumnitril-Basisgranulate zusätzlich einen oder mehrere Bleichaktivatoren enthalten, die keine Ammoniumnitrile darstellen.

7. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Coatingsubstanzen Fettsäuren, Fettalkohole, Polyalkylenglykole, nichtionische Tenside, anionische Tenside, Polymere, Wachse und/oder Silikone enthalten.
8. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Coatingsubstanz Polymere, organische Substanzen und/oder anorganische Substanzen in gelöster oder suspendierter Form enthält.
9. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Coatingsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% beträgt, bezogen auf das gecoatete Bleichaktivatorgranulat.
10. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Aufbringen der Coatingsubstanz in einem Mischer oder in einem Wirbelschichtapparat erhalten werden.
11. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des gecoateten Bleichaktivatorgranulats 0.1 bis 2.0 mm, bevorzugt von 0.2 bis 1.0 mm und besonders bevorzugt von 0.3 bis 0.8 mm beträgt.
12. Gecoatete Bleichaktivator-Granulate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Basisgranulat bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Basisgranulats ein oder mehrere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen Säuren, organischen Säuren, Komplexbildnern, Ketonen und Metallkomplexen enthält.

13. Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionsmittel, enthaltend ein gecoatetes Bleichaktivatorgranulat, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/05629

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C11D3/30 C11D3/395 C11D17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 05 526 A (HOECHST AG. ) 21 August 1997 cited in the application see the whole document ---	1-3, 6, 12, 13
A	WO 94 26862 A (HENKEL KGAA. ) 24 November 1994 cited in the application see the whole document ---	1, 4-13
A	WO 92 13798 A (PROCTER & GAMBLE. ) 20 August 1992 cited in the application see the whole document ---	1, 8-13
A	DE 42 32 494 A (KAO CORP. ) 1 April 1993 see claims; examples --- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">6 January 1999</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">14/01/1999</p>	
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  <p style="text-align: center;">Serbetsoglou, A</p>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/05629

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 475 511 A (UNILEVER NV. ) 18 March 1992 see page 4, line 51 - page 6, line 13; claims 1-15,20 ----	1,6,7, 12,13
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV. ) 8 January 1992 cited in the application see page 4; claims ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 458 396 A (UNILEVER NV. ) 27 November 1991 cited in the application see claims ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP. ) 15 February 1989 cited in the application see page 11 - page 19; claim 1 ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 186 052 A (INTEROX SA. ) 2 July 1986  see page 4, line 13 - line 16 see page 6 - page 8; claim 1 ----	1-3,6, 12,13
A	WO 96 40661 A (CLOROX CO. ) 19 December 1996 see claims -----	1-3,6, 12,13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05629

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19605526	A	21-08-1997	BR 9700984 A EP 0790244 A JP 9316063 A	01-09-1998 20-08-1997 09-12-1997
WO 9426862	A	24-11-1994	DE 4316481 A AT 152167 T DE 59402541 D DK 699231 T EP 0699231 A ES 2100717 T JP 8510767 T	24-11-1994 15-05-1997 28-05-1997 03-11-1997 06-03-1996 16-06-1997 12-11-1996
WO 9213798	A	20-08-1992	AU 661681 B AU 1419992 A CA 2101448 A CN 1064701 A CZ 9301593 A EP 0571524 A JP 6505691 T MX 9200518 A NZ 241533 A PT 100101 A SK 83693 A US 5411673 A	03-08-1995 07-09-1992 07-08-1992 23-09-1992 16-03-1994 01-12-1993 30-06-1994 01-12-1992 27-01-1995 31-03-1993 06-04-1994 02-05-1995
DE 4232494	A	01-04-1993	JP 5032998 A US 5458801 A JP 5202395 A	09-02-1993 17-10-1995 10-08-1993
EP 0475511	A	18-03-1992	US 5143641 A CA 2051046 A	01-09-1992 15-03-1992
EP 0464880	A	08-01-1992	AU 635842 B AU 7731991 A CA 2043210 A DE 69105836 D IN 172906 A JP 4253947 A JP 8032672 B KR 9502601 B US 5281361 A	01-04-1993 05-12-1991 01-12-1991 26-01-1995 01-01-1994 09-09-1992 29-03-1996 23-03-1995 25-01-1994
EP 0458396	A	27-11-1991	AU 634393 B AU 7724591 A CA 2042981 A JP 2101050 C JP 4228000 A JP 7062155 B US 5236616 A	18-02-1993 28-11-1991 25-11-1991 22-10-1996 18-08-1992 05-07-1995 17-08-1993
EP 0303520	A	15-02-1989	JP 1242699 A JP 2017160 A JP 2538646 B JP 1045499 A JP 1953305 C JP 6078555 B JP 1069697 A JP 1963530 C	27-09-1989 22-01-1990 25-09-1996 17-02-1989 28-07-1995 05-10-1994 15-03-1989 25-08-1995

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0303520 A		JP 6089358 B	09-11-1994
		JP 1068347 A	14-03-1989
		JP 1905935 C	24-02-1995
		JP 6029230 B	20-04-1994
		AU 617686 B	05-12-1991
		AU 2092088 A	16-02-1989
		DE 3889165 D	26-05-1994
		DE 3889165 T	04-08-1994
		DK 451488 A	15-02-1989
		ES 2063040 T	01-01-1995
		US 4915863 A	10-04-1990
		US 4978770 A	18-12-1990
		CN 1022929 B	01-12-1993
EP 0186052 A	02-07-1986	FR 2574424 A	13-06-1986
		DK 572285 A	13-06-1986
		JP 61179300 A	11-08-1986
WO 9640661 A	19-12-1996	US 5739327 A	14-04-1998
		AU 5972796 A	30-12-1996
		BR 9606441 A	30-09-1997
		CA 2196902 A	19-12-1996
		CN 1158125 A	27-08-1997
		CZ 9700622 A	16-07-1997
		EP 0775127 A	28-05-1997
		HU 9800642 A	28-07-1998
		JP 10503783 T	07-04-1998
		PL 318529 A	23-06-1997
		US 5741437 A	21-04-1998
		US 5792218 A	11-08-1998
		US 5814242 A	29-09-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/05629

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C11D3/30 C11D3/395 C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 6 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 05 526 A (HOECHST AG. ) 21. August 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3, 6, 12, 13
A	WO 94 26862 A (HENKEL KGAA. ) 24. November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1, 4-13
A	WO 92 13798 A (PROCTER & GAMBLE. ) 20. August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1, 8-13
A	DE 42 32 494 A (KAO CORP. ) 1. April 1993 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> 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 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  6. Januar 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  14/01/1999
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  Serbetsoglou, A



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05629

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 475 511 A (UNILEVER NV. ) 18. März 1992 siehe Seite 4, Zeile 51 - Seite 6, Zeile 13; Ansprüche 1-15,20 ----	1,6,7, 12,13
A	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV. ) 8. Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4; Ansprüche ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 458 396 A (UNILEVER NV. ) 27. November 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 303 520 A (KAO CORP. ) 15. Februar 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11 - Seite 19; Anspruch 1 ----	1-3,6, 12,13
A	EP 0 186 052 A (INTEROX SA. ) 2. Juli 1986 siehe Seite 4, Zeile 13 - Zeile 16 siehe Seite 6 - Seite 8; Anspruch 1 ----	1-3,6, 12,13
A	WO 96 40661 A (CLOROX CO. ) 19. Dezember 1996 siehe Ansprüche -----	1-3,6, 12,13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/05629

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
DE 19605526 A	21-08-1997	BR 9700984 A	01-09-1998		
		EP 0790244 A	20-08-1997		
		JP 9316063 A	09-12-1997		
WO 9426862 A	24-11-1994	DE 4316481 A	24-11-1994		
		AT 152167 T	15-05-1997		
		DE 59402541 D	28-05-1997		
		DK 699231 T	03-11-1997		
		EP 0699231 A	06-03-1996		
		ES 2100717 T	16-06-1997		
		JP 8510767 T	12-11-1996		
		WO 9213798 A	20-08-1992	AU 661681 B	03-08-1995
AU 1419992 A	07-09-1992				
CA 2101448 A	07-08-1992				
CN 1064701 A	23-09-1992				
CZ 9301593 A	16-03-1994				
EP 0571524 A	01-12-1993				
JP 6505691 T	30-06-1994				
MX 9200518 A	01-12-1992				
NZ 241533 A	27-01-1995				
PT 100101 A	31-03-1993				
SK 83693 A	06-04-1994				
US 5411673 A	02-05-1995				
DE 4232494 A	01-04-1993			JP 5032998 A	09-02-1993
				US 5458801 A	17-10-1995
		JP 5202395 A	10-08-1993		
EP 0475511 A	18-03-1992	US 5143641 A	01-09-1992		
		CA 2051046 A	15-03-1992		
EP 0464880 A	08-01-1992	AU 635842 B	01-04-1993		
		AU 7731991 A	05-12-1991		
		CA 2043210 A	01-12-1991		
		DE 69105836 D	26-01-1995		
		IN 172906 A	01-01-1994		
		JP 4253947 A	09-09-1992		
		JP 8032672 B	29-03-1996		
		KR 9502601 B	23-03-1995		
US 5281361 A	25-01-1994				
EP 0458396 A	27-11-1991	AU 634393 B	18-02-1993		
		AU 7724591 A	28-11-1991		
		CA 2042981 A	25-11-1991		
		JP 2101050 C	22-10-1996		
		JP 4228000 A	18-08-1992		
		JP 7062155 B	05-07-1995		
		US 5236616 A	17-08-1993		
EP 0303520 A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989		
		JP 2017160 A	22-01-1990		
		JP 2538646 B	25-09-1996		
		JP 1045499 A	17-02-1989		
		JP 1953305 C	28-07-1995		
		JP 6078555 B	05-10-1994		
		JP 1069697 A	15-03-1989		
		JP 1963530 C	25-08-1995		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05629

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0303520 A		JP 6089358 B	09-11-1994
		JP 1068347 A	14-03-1989
		JP 1905935 C	24-02-1995
		JP 6029230 B	20-04-1994
		AU 617686 B	05-12-1991
		AU 2092088 A	16-02-1989
		DE 3889165 D	26-05-1994
		DE 3889165 T	04-08-1994
		DK 451488 A	15-02-1989
		ES 2063040 T	01-01-1995
		US 4915863 A	10-04-1990
		US 4978770 A	18-12-1990
		CN 1022929 B	01-12-1993
		EP 0186052 A	02-07-1986
DK 572285 A	13-06-1986		
JP 61179300 A	11-08-1986		
WO 9640661 A	19-12-1996	US 5739327 A	14-04-1998
		AU 5972796 A	30-12-1996
		BR 9606441 A	30-09-1997
		CA 2196902 A	19-12-1996
		CN 1158125 A	27-08-1997
		CZ 9700622 A	16-07-1997
		EP 0775127 A	28-05-1997
		HU 9800642 A	28-07-1998
		JP 10503783 T	07-04-1998
		PL 318529 A	23-06-1997
		US 5741437 A	21-04-1998
		US 5792218 A	11-08-1998
		US 5814242 A	29-09-1998