

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 214/96

(51) Int.Cl.⁶ : C11D 3/386
B08B 3/08

(22) Anmeldetag: 17. 4.1996

(42) Beginn der Schutzdauer: 15. 3.1997

(45) Ausgabetag: 25. 4.1997

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

HENKEL AUSTRIA GESELLSCHAFT MBH
A-1030 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

THOBOIS ELISABETH MAG.
WIEN (AT).
SINGER HANNAH MAG.
WIEN (AT).
BLÜHER AGNES DR.
STUTTGART (DE).
BANIK GERHARD DR.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR SCHONENDEN LOKALEN ABLÖSUNG VERHÄRTETER PAPIERVERKLEBUNGEN MIT HILFE VERDICKTER ENZYMHALTIGER BEHANDLUNGSFLÜSSIGKEITEN UND ENZYMGELE IN FÜR DEN VERKAUF GEEIGNETER FORM ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Die Erfindung schlägt ein Verfahren zur schonenden lokalen Ablösung verhärteter Papierverklebungen mit Hilfe verdickter enzymhaltiger Behandlungsflüssigkeiten vor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Enzymgel enthaltend:

- a) eine Amylase
- b) gegebenenfalls eine Protease
- c) ein Verdickungsmittel
- d) ein nichtionisches Netzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Protein
- f) gegebenenfalls Ethanol

auf ein Zwischenträgermaterial, das nur für die Enzymflüssigkeit, nicht aber für das Gel durchlässig ist, aufgebracht und das aufgebrachte Gel mit einer wasser-dichten inerten Folie gegen Feuchtigkeitsverlust geschützt wird, worauf das Zwischenträgermaterial in guten Kontakt zur Objektoberseite gebracht wird und schließlich nach etwa 60 bis 150 Minuten Kontaktdauer die Kompressen abgehoben und die Verklebung gelöst wird. Die Erfindung umfaßt auch Enzymgele in für den Verkauf geeigneter Form.

AT 001 376 U1

In der Papierrestaurierung besteht oftmals die Notwendigkeit, Verklebungen zwischen Papieren zu lösen. Wenn der vorliegende Klebstoff wasserquellbar ist, wird er mit den üblichen restauratorischen Methoden durch Wasser erweicht und sodann die Verklebung mit einem entsprechenden Werkzeug gelöst. Im Normalfall genügt zur lokalen Erweichung eine kurzzeitige Anfeuchtung mit Wasser, wobei entweder ein Pinsel oder ein Wattestäbchen benützt wird oder ein Methylcellulose-Gel aufgestrichen wird. Die Anquellung etwas hartnäckigerer Verklebungen erfordert weitere Hilfsmittel wie beispielsweise Gore-Tex-Kompressen oder Heißdampf.

Ein spezielles Problem stellen Klebstoffe dar, die außerordentlich hart und durch Wasser praktisch nicht mehr anzuquellen sind. Ein solcher Klebstoff wurde in der Graphischen Sammlung Albertina im letzten Jahrhundert benutzt. Dabei handelt es sich um einen Weizenstärkekleister, der mit einem Zusatz von Aluminiumsulfat versehen wurde und außerdem Anteile an tierischem Leim enthält. Die Härtung des Klebstoffes ist auf das Aluminiumsulfat zurückzuführen, das vermutlich der Haltbarmachung dienen sollte. Die Anquellung dieses Klebstoffes mit Wasser erfordert sehr lange Quellungszeiten, falls dies überhaupt noch möglich ist. Der Einsatz der obengenannten Quellungstechniken führt zu keinem Erfolg. Auch die intensive Einwirkung von Heißdampf beispielsweise mit einer Heißdampfpistole zeigt eine nur geringe Wirkung, da Klebstoffe auf Stärkebasis kaum auf eine Temperaturerhöhung ansprechen. Der Erfolg aller genannten Methoden zur Anquellung ist abhängig von der Relation der Papierfestigkeit zur Härte des Klebstoffes.

Bei der Quellungsbehandlung mit Wasser werden immer auch die Papierfasern der empfindlichen graphischen Papiere je länger, je stärker angequollen und verlieren größtenteils schneller ihren Zusammenhalt als der verhärtete Klebstoff. Daher führen auch Zusätze von organischen Lösungsmitteln oder anderen Benetzungs- und Quellungshilfsmitteln zum Quellungsmedium Wasser zu keiner grundsätzlichen Verbesserung der Situation, da die gewünschte Erleichterung der Klebstoffanquellung immer mit einer verstärkten Anquellung und Schwächung der Papierfasern verbunden ist.

In der Literatur wird die selektive Anquellung von verhärteten Klebstoffen auf Stärkebasis mit organischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrrolidon anstelle von Wasser vorgeschlagen. Solch eine Behandlung ist als Immersionsbehandlung gedacht. Anschließend muß das Lösungsmittel durch Nachwaschen der Papiere gründlich entfernt werden, da es infolge seines hohen Siedepunktes nicht vollständig verdampfen würde.

Eine weitere Methode besteht darin, den Klebstoff mit Hilfe von Enzymen abzubauen. Enzyme werden zur Lösung hartnäckiger Verklebungen auf Stärkebasis schon seit nahezu 20 Jahren eingesetzt. Im allgemeinen werden die Enzyme in einer Immersionsbehandlung appliziert, wobei die Lösung auch einen kleinen Anteil an organischen Lösungsmitteln enthalten kann. Enzymlösungen auf Proteasebasis für die Reinigung von Gemäldeoberflächen werden auch schon kommerziell angeboten. Bücher oder andere Objekte, die wie in der Graphischen Sammlung Albertina ein lokal begrenztes Arbeiten erfordern, stellen ein besonderes Problem dar. Hierbei muß die zugeführte Feuchtigkeitsmenge stark reduziert werden, um die unkontrollierte Migration von Gelbestandteilen, die Bildung von Wasserrändern und jegliche Migrationsvorgänge möglichst weitgehend zu unterbinden. Die Verwendung einer zu einem Gel verdickten Amylaselösung ist 1977 beschrieben worden, ohne daß die Anwendung ausgereift und allgemein erfolgreich und praktikabel wäre. In der genannten Literatur wird die Amylaselösung

mit Hilfe von Methylcellulose zu einem Gel verdickt. Das Gel enthält Phosphatpuffer vom pH 7,2, aber keine weiteren Zusätze, und wird direkt auf das Papier aufgestrichen. Eine weitere Anwendung von verdickten Amylase-Lösungen wurde 1986 für die Anwendung auf Textilien beschrieben. Als Verdickungsmittel wurde Laponite RD, ein anorganisches Magnesiumsilicat, gepuffert auf pH 7, in hoher Konzentration verwendet.

Als ein weiteres, in der Papierrestaurierung benütztes Enzym kann die Lipase zur Entfernung von Fett- und Ölflecken genannt werden, die auch schon in ein Gel eingebunden auf Papier appliziert wurde, wobei der Erfolg jedoch umstritten ist.

Methoden mit dem Ziel der Anquellung verhärteter Klebstoffe durch Wasser führen infolge der langen Quellungszeiten zu einer Schwächung der Papierfasern. Die Papierfasern quellen selbst stark an und werden dadurch sehr verletzlich. Bei den schwach geleimten graphischen Papieren kann bei der Ablösung nur unter größter Mühe eine Beschädigung der Papiere verhindert werden. Eine Gefahr, die speziell bei lokal begrenzter langdauernder Wassereinwirkung auftritt, ist die Bildung von Wasserrändern. Im Falle von langer lokaler Wasser- oder Feuchtigkeitseinwirkung auf alte, verschmutzte Papiere ist dieser Schaden nicht zu verhindern. Unter dem Einfluß eines Feuchtigkeitsgradienten kann es ganz allgemein zu Migrationen von Papierbestandteilen kommen. Die Folgen sind nicht nur visuell störende lokale Farbveränderungen, sondern auch die Erzeugung lokaler Unterschiede im Benetzungsverhalten der Papiere.

Die Anwendung organischer Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon zur Anquellung von Stärkekleistern ist sehr umstritten, und würde in jedem Fall eine gründliche und aufwendige Nachreinigung der Papiere erfordern. Diese Methode wurde daher in der Graphischen Sammlung Albertina nie in Betracht gezogen.

Der Einsatz von Enzymen kommt im vorliegenden Fall nur in Form eines Gels in Frage. Das bekannte Enzymgel versagt in diesem Fall wegen der außerordentlichen Hartnäckigkeit des Klebstoffes. Eine Ablösung ist erst nach vielstündiger Einwirkungszeit des Enzymgels möglich, während dieser Zeit wiederum Wasserränder gebildet werden. Außerdem macht der direkte Auftrag des Gels auf die Papiere eine aufwendige Nachbehandlung notwendig.

Aus den genannten Beobachtungen und eigenen Versuchen hat sich ergeben, daß es für eine lokale Behandlung von stark verhärtetem Kleister im Buchblock ohne weitere Nachbehandlungsschritte bisher keine erfolgreiche und befriedigende Methode der Ablösung gab. Daher mußte bei Vorliegen großer Mengen an zu behandelnden Objekten wie in der Graphischen Sammlung Albertina bisher eine gewisse Beschädigung oder Wertminderung der graphischen Papiere in Kauf genommen werden.

Eine theoretische Alternative wäre eine Ablösung unter Zerstörung des Trägermaterials bei größtmöglicher Schonung der Graphiken. Dieses Vorgehen wird oft gewählt, wenn beispielsweise eine einzelne Graphik von einem wertlosen Karton abzulösen ist. Bei dem Trägermaterial in der Graphischen Sammlung Albertina handelt es sich jedoch um wertvolle ledergebundene Alben, die ein Sammlungscharakteristikum darstellen und daher für die Wiedermontage erhalten werden müssen.

Die Erfindung hat nun die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu finden, um Verklebungen mit einem stark verhärteten sehr schwer quellbaren Stärkekleister mit Hilfe einer lokal begrenzten Anwendung zu lösen. Dabei sollen die voranstehend genannten Nachteile vermieden werden. Eine wichtige Forde-

rung ist die nach Schonung der graphischen Papiere, die nach der Abnahme ohne eine aufwendige Nachbehandlung wieder neu montiert werden sollen. Möglichst sollen auch die Trägerpapiere, daß heißt, die Klebebände so weit geschont werden, daß sie ohne weiteres für eine Wiedermontage verwendet werden können.

Die Behandlung soll so konzipiert sein, daß große Sammlungsbestände mit geringem Zeit- und Kostenaufwand bearbeitet werden können. Das bedeutet, daß der Arbeitsaufwand für die Ablösung eines Blattes in der Größenordnung von maximal 15 bis 30 Minuten liegen muß. Der Kostenaufwand für die Behandlungsmaterialien sollte ebenfalls gering gehalten werden.

Es zeigte sich, daß die Aufgabe nur mit Hilfe von stärke-spaltenden Enzymen in der geforderten Weise zu lösen ist. Dazu wird eine Lösung des stärke-spaltenden Enzyms mit Hilfe eines wasserlöslichen Verdickungsmittels zu einem Gel versteift. Ein Problem stellen Verluste an Enzym durch Einschluß in dem Gel und Adsorption an dem Papier dar, wodurch die Aktivität des Enzyms stark gehemmt wird. Diese Hemmung ist durch eine bloße Konzentrationserhöhung nicht zu beheben. Die volle Entfaltung der Wirksamkeit des Enzyms auf Papiersubstraten kann durch Zusatz von Benetzungshilfsstoffen erreicht werden. Der Benetzungshilfsstoff erleichtert sowohl die Diffusion des Enzyms durch das Papier als auch die Auswanderung des Enzyms aus der hochviskosen Gelflüssigkeit und verkürzt damit die Behandlungsdauer.

Ein weiteres Problem ist die Empfindlichkeit von Reinenzymen, die in größerem Ausmaß an das Papier adsorbiert werden als Rohenzymprodukte. Um den Verlust durch Adsorption auszugleichen, muß die Konzentration des teureren Reinenzyms verhältnismäßig sehr hoch gewählt werden. Die Verwendung von Reinenzymen ist jedoch wünschenswert, da Rohenzyme viele Verunreinigungen enthalten. Bei den Verunreinigungen kann es sich um Fremdproteine mit unerwünschten Fremdaktivitäten (zum Beispiel Cellulasen) handeln, und nach einer künstlichen Alterung kann es zu einer starken Verfärbung der Papiere kommen. Da die Verunreinigungen jedoch auf das Enzym einen stabilisierenden Einfluß haben, wurden solche "Verunreinigungen" als Stabilisatoren gezielt zugesetzt. Es zeigt sich, daß beispielsweise ein Zusatz von Protein die Wirksamkeit eines Gels mit Reinenzym in der Weise verbessert, daß die Durchdringung des Papiers beschleunigt wird. Dadurch ist eine Reduzierung der Enzymmenge bei gleichbleibender Behandlungszeit möglich. Die Erklärung beruht auf der Vorstellung, daß anstelle des Enzyms der Stabilisator an das Papier adsorbiert wird. Eine weitere Funktion des Stabilisators kann in einer Schutzkolloidfunktion für das Enzym bestehen.

Bezüglich der Rezeptur des Enzymgels ist festzustellen, daß die genaue Zusammensetzung sich nach der vorliegenden Verklebung zu richten hat. Die wichtigsten Parameter der zu lösenden Verklebung sind die folgenden:

- Benetzbarkeit des Papiers:

Da die enzymhaltige Flüssigkeit zunächst eine Papierschicht durchwandern muß, beeinflußt die Benetzbarkeit des Papiers, das heißt sein Leimungsgrad entscheidend die Dauer des Ablösevorganges. Die Stärke des Papiers spielt nur bei schlechten Benetzbarkeitsverhältnissen eine gewisse Rolle.

- Oberflächenbeschaffenheit und Naßfestigkeit der verklebten Papiere:

Es ist zu beobachten, daß bei Vorliegen von glatten, geschlossenen Paperoberflächen Verklebung

gen mit verhärteten Stärkeklebstoffen wegen der geringeren Kontaktfläche auch ohne Einsatz von Enzymen relativ problemlos zu lösen sind. Bei Vorliegen einer strukturierten, offenen Papieroberfläche mit geringen Naßfestigkeiten muß der Klebstoff auf enzymatischem Wege sehr weitgehend abgebaut werden, um Faserverluste bei der Ablösung zu vermeiden.

- Zusammensetzung des Klebstoffes und Dicke der Klebstoffschicht:

Dickere Klebstoffschichten erfordern erwartungsgemäß intensivere Enzymeinwirkung. Die genaue Klebstoffzusammensetzung hinsichtlich Prozentsatz an Additiven wie Aluminiumsulfat oder tierischem Leim spielt dagegen anscheinend eine untergeordnete Rolle.

- Empfindlichkeit des Papiers gegenüber Feuchtigkeit:

Teilweise liegen feuchtigkeitsempfindliche Papiere vor, zum Beispiel Buchpapiere, die bei verlängerter Wassereinwirkung ihre Oberflächenstruktur bleibend verändern. Eine weitere Gefahr ist die Bildung von Wasserrändern bei verschmutzten, stark abgebauten oder ligninhaltigen Papieren. In diesen Fällen ist eine möglichst kurze Behandlungsdauer wünschenswert.

In Versuchsreihen an Testobjekten wurde ein Grundgel hinsichtlich der Konzentrationen der Inhaltsstoffe variiert, um die Möglichkeiten der Optimierung bei verschiedenen Gegebenheiten auszuloten.

Das Grundgel enthält als Enzymkomponente α -Amylase von *Bacillus species* (ca. 2000 U/mg Feststoff, Firma Sigma Chemie, Nr. A 6380). Diese Amylase ist in der geforderten hohen Reinheit zu dem Preis von DM 200,-- für 500 mg zu erhalten. Für die Herstellung von 100 g Enzymgel, brauchbar für die Ablösung von mindestens 100 Klebepunkten entsprechend etwa 20 Graphiken, werden 40 – 100 mg Amylase benötigt, das heißt für die Ablösung einer Graphik wird nach dem derzeitigen Stand Amylase für maximal DM 2,-- benötigt.

Weitere untersuchte Amylaseprodukte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die letzten beiden in Tabelle 1 aufgeführten Amylasen wurden nach Vorversuchen ausgeschieden, da sie zu unrein sind und daher bei der künstlichen Alterung extrem starke Verbräunungen aufweisen. Die ersten drei Amylasen zeigen gute Ergebnisse, speziell die Amylase von *Bacillus licheniformis* ist sehr gut wirksam. *Bacillus species*-Amylase stellt eine Mischung aus subtilis-, licheniformis- und amyloliquefaciens-Amylasen in wechselnden Anteilen dar, ist zwar nicht ganz so wirksam, jedoch viel günstiger zu erhalten. Daher wurde für die weiteren Versuche ausschließlich diese Amylase eingesetzt. Die wechselnde Zusammensetzung und die großen Aktivitätsdifferenzen von Charge zu Charge sind jedoch ein Nachteil bei der Herstellung standardisierter Rezepturen.

Tabelle 1 Untersuchte handelsübliche α -Amylasen

Herkunft	Aktivität ¹ (U / mg)	Preis für 50 000 U (DM) ²	Anbieter (Best.-Nr.)	Endprodukte des Abbaus ³	Farbe des Pulvers
Bacillus species	2000	7	Sigma A 6380	G3, G6, G7, G8	weiß
Bac. amylolique- faciens	1000	17	Fluka 10068		weiß
Bacillus licheniformis	750	22	Sigma A 4551	G5	leicht bräunlich
Aspergillus oryzae	150	6	Sigma A 0273	G3, G4	bräunlich
Rinderpankreas	20	5	Sigma A 3176	G2, G3, G4	weiß mit Braunstich

1 Durchschnittswerte errechnet aus den Herstellerangaben

2 Angaben stark abhängig von der Gebindegröße. Wo möglich, bezogen auf eine Gebindegröße von 1 g

3 Wichtigste Abbauprodukte, ausgedrückt in Glucoseeinheiten:

G1 Glucose, G2 Maltose, G3 Maltotriose, G4 Maltotetraose, ...

Als Verdickungsmittel dient Methylcellulose (Methocel A4M, Molekulargewicht 86 000 g/Mol, Viskosität 4000 mPas nach Ubbelohde / 2% / 20°C, Dow Chemicals), da dieser Celluloseether in der Papierrestauration das stabilste und gebräuchlichste Verdickungsmittel ist.

Die in der Restauration gebräuchlichen Netzmittel sind nichtionischer Natur, und bevorzugt werden ethoxylierte Produkte wie Triton X-100 wegen ihrer guten Alterungsbeständigkeit eingesetzt.

Als lösliches Protein wurde Gelatine gewählt, da diese ebenfalls in der Restauration wohlbekannt ist. Ein kaltwasserlösliches Ersatzprodukt, Albumin, ist in reiner Form sehr teuer und zeigte außerdem bei künstlicher Alterung eine stärkere Verbräunungstendenz als Gelatine.

Einen Überblick über die getesteten Enzymgele gibt Tabelle 2.

Tabelle 2 Die untersuchten Enzymgele

Gel-Nr. ¹	Methylcellulose (%)	Amylase (U / 100 g Gel)	Protease	Netzmittel Triton X-100 (%)	Gelatine (%)	Ethanol (Vol.%)
S2	2	110.000 ²	-	-	-	-
S5	2	174000	-	1	-	-
S6	2	174000	-	0,5	0,2	-
S10	1,5	138000	-	0,38	0,15	-
S12	1,52	70000	-	0,19	0,08	-
S13	1,55	57000	-	0,16	0,06	-
S14	1,55	57000	-	0,2	0,2	-
D1a	1,55	70000	-	0,2	0,1	-
D1b	1,55	70000	-	0,2	0,1	5
D2	1,55	150000	-	0,2	0,1	-
D2a	1,55	100000	-	0,2	0,1	-
D2b	1,55	100000	-	0,2	0,1	5
D2c1	1,55	100000	Trypsin 20 mg	0,2	0,1	-
D2c2	1,55	100000	Trypsin 40 mg	0,2	0,1	-
D2c3	1,55	100000	Bac. licheni- formis 4,2 mg	0,2	0,1	-
D3a	1,55	100000	-	0,3	0,1	-
D3b	1,55	100000	-	0,3	0,1	5
D3c	1,55	100000	Trypsin	0,3	0,1	-
D4a	1,55	70000	-	0,3	0,15	-
D5a	1,55	70000	-	0,4	0,15	-
D6a	1,45	65000	-	1,2	0,14	-
D7a	0,9	42000	-	3	0,06	-

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß nicht leicht eine allgemeine Rezeptur für "das Enzymgel" zu finden ist, sondern daß in Abhängigkeit von der Verklebung die Zusammensetzung des Gels variiert werden sollte. Im einzelnen sind folgende Faktoren für die Funktionsfähigkeit der Gele festzustellen:

Ohne einen Zusatz von Netzmittel kann das Enzymgel unter den Versuchsbedingungen seine Wirkung nicht entfalten. Der Zusatz von Gelatine führt zu einer weiteren Verbesserung des Ablöseverhaltens, was sich vor allem bei Einsatz von Reinenzymen bemerkbar macht.

Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß das Netzmittel verschiedene Funktionen zu erfüllen hat.

Die Aktivitätsverluste durch Adsorption am Papier werden vermindert. Die Beweglichkeit der großen Enzymmoleküle in dem Gel wird erhöht und damit ihre Auswanderung aus dem Gel erleichtert. Zudem wird die Benetzung des Papiers und somit die Durchgängigkeit für das Enzym verbessert.

Entscheidende Faktoren sind das Wasserrückhaltevermögen und die Viskosität des Gels. Bei starken und hochgeleimten Papieren muß die Netzmittelkonzentration höher gewählt werden, während bei schwachen, zur Randbildung neigenden Papieren eine hohe Netzmittelkonzentration ungünstig ist.

Die Enzymkonzentration sollte erhöht werden, wenn der Klebstoff in sehr dicker Schicht vorliegt und wegen Empfindlichkeit der Papiere sehr weitgehend abzubauen ist.

Ein Zusatz von Ethanol reduziert zwar die Enzymaktivität, bei manchen Papieren wird letztlich doch die Ablösung infolge der besseren Benetzung beschleunigt. Eine weitere Wirkung des Alkohols ist eine gewisse Verbesserung der Haltbarkeit der Gele, indem Zersetzungs Vorgänge, sichtbar an der Trübung der Gele und einem pH-Anstieg, verhindert werden. Diese Konservierungswirkung erstreckt sich über mindestens zwei Wochen.

Der Zusatz eines weiteren Enzyms, nämlich einer proteinabbauenden Protease wie Trypsin, kann Vorteile und Nachteile bieten. Als Nachteil ist neben der zusätzlichen Belastung der Papiere mit Enzymrückständen die Herabsetzung der Lebensdauer der Enzymgele infolge Selbstverdauung der Enzyme zu nennen. Vorteilhaft wirkt sich ein Proteasezusatz aufgrund der Forderung der Benetzbarkeit des Papiers und dem vollständigeren Abbau bei Vorliegen von Stärkekleistern mit Zusatz von tierischem Leim aus. Es wurden zwei Proteasen getestet: Trypsin aus Schweinepankreas (Sigma Chemie, Nr. T8253) und Protease von *Bacillus licheniformis* (Sigma Chemie, Nr. P 5380).

Als Beispiele für gut funktionierende Gele seien die Nummern S14, D1a und D2a genannt. Sie unterscheiden sich lediglich in der Enzymkonzentration. Wenn die Klebstoffschicht, wie es in der Graphischen Sammlung Albertina der Fall ist, teilweise bis zu einem Millimeter dick ist, scheint Gel D2a mit einer relativ hohen Enzymkonzentration notwendig zu sein. Wenn schlecht benetzbare Papiere vorliegen, ist Gel D5a mit erhöhtem Netzmittelzusatz günstig. Zur Zeit werden Gele mit Netzmittelzusatz bis zu 0,8% getestet.

Gelmaterialien (Verdickungsmittel):

Als erstes wären hier wasserlösliche Cellulosederivate zu nennen. Prinzipiell sind alle wasserlöslichen Cellulosederivate, wie Celluloseether und Carboxymethylcellulose geeignet. Entscheidend scheint nicht der chemische Charakter, sondern die Konzentration des Verdickungsmittels, also die Viskosität des Gels zu sein.

Als besonders geeignet erwies sich Methylcellulose.

Carbopol (Polyacrylsäure) hat gegenüber Methylcellulose den Nachteil der schlechteren Haltbarkeit. Im Kühlschrank ist aber auch diese Substanz mindestens 2 Wochen haltbar.

Als weiteres Verdickungsmittel wurde Agarose untersucht. Obwohl ein hochreines Produkt verwendet wurde, war die Alterungsbeständigkeit nicht nur der Agarose selbst schlecht, sondern zudem enthält das Gel niedermolekulare verbräunende Bestandteile, die aus dem Gel auswandern können.

Auch Polyethylenglykole, insbesondere solche mit hohem bzw. mit sehr hohem Molekulargewicht können erfindungsgemäß als Verdickungsmittel, aber auch als Co-Verdickungsmittel eingesetzt werden.

Zu erwähnen wäre noch Laptonite RD (ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Degussa), ein wasser-

lösliches Schichtsilikat.

Es wurden zwei Gele getestet:

- 1) 4,8 % Laptonite RD
100 000 U / 100 g Gel α -Amylase aus *Bacillus species* (s. Tab. 1)
0,2 % Triton X-100
0,1 % Gelatine
6 % Polyethylenglykol 1500
pH 6,7 (Phosphatpuffer)
- 2) 4,8 % Laptonite RD
100 000 U / 100 g Gel α -Amylase aus *Bacillus species* (s. Tab. 1)
pH 6,8 (Phosphatpuffer)

Beide Gele zeigten eine schlechtere Wirkung als Methylcellulose. Gel 2 ohne Zusatz von Netzmittel und weiteren Hilfsstoffen zeigte keinerlei Wirkung. Dies unterstreicht nochmals die Bedeutung des Netzmittelzusatzes. Laptonite zeigt auch ein schlechteres Wasserrückhaltevermögen und läßt sich in Verbindung mit dem weiter unten angesprochenen Zwischenträgerpapier und der Beschwerung schlechter handhaben als die Methylcellulose-Gele.

Die Haltbarkeit der Gele beträgt zwischen ein und drei Wochen, in Abhängigkeit von den Herstellungs- und Aufbewahrungsbedingungen. Ein Zusatz von Ethanol erhöht, ein Proteasezusatz erniedrigt die Haltbarkeit.

Die Behandlung umfaßt die drei Schritte der Vorbehandlung (fakultativ), des Gelauftrages und der Nachbehandlung.

Vorbehandlung:

Bei manchen Papieren empfiehlt sich eine Vorbehandlung in Form von Vornetzen mit Wasser-Alkohol-Gemischen (zum Beispiel im Verhältnis 2:1) oder mit Wasser allein, um die Behandlungszeit herabzusetzen. Bei der Gefahr des Auftretens von Spannungen und der Bildung von Wasserrändern kann eine leichte Befeuchtung in der Umgebung der Klebestelle von Vorteil sein.

Applikation des Enzymgels:

Für die Behandlung eines Klebepunktes benötigt man eine Menge von rund 0,6 – 1 g Gel. Dieses wird nicht direkt auf das Objekt aufgebracht, sondern auf ein Zwischenträgermaterial, das nur für die enzymhaltige Flüssigkeit, nicht aber für das Gel durchlässig ist. Das Gel wird mit einer wasserdichten inerten Folie gegen Feuchtigkeitsverlust geschützt. Auf die Folie wird ein Gewichtsstück plaziert, das für einen guten Kontakt zu der oft welligen Objektoberseite sorgt. Die starke Ausbreitung des Gels bei direkter Beschwerung kann vermieden werden, indem ein geeignetes zweiteiliges Gewichtsstück mit einer kreisförmigen Aussparung für das Gel verwendet wird (in diesem Fall unter Weglassung der wasserdichten Folie).

Zwischenträgermaterial:

Ein wesentlicher Teil des Verfahrens ist das Zwischenträgerpapier, das die Kontamination des Papiers mit dem Gel verhindert und so das Behandlungsverfahren vereinfacht.

Eine direkte Applikation des Gels auf das Papier würde eine intensive Nachreinigung erforderlich machen, da das Gel in das Papiervlies eindringt. Verdickungsmittel aus der Klasse der wasserlösli-

chen Cellulosederivate wie Methylcellulose können zwar unbedenklich auf Papier angewendet werden, und oftmals ist ihr Verbleiben auf dem Papier zu Zwecken der Verstärkung brüchiger Papiere sogar beabsichtigt (Nachleimen von Papieren in verdünnten wäßrigen Methylcellulose-Lösungen), jedoch sind in diesem Fall die Zusätze an Enzymen, Gelatine und Netzmittel kritisch, die zu einer lokalen Veränderung oder Verbräunung der behandelten Klebestelle führen würden.

Ein Vorgehen unter Umgehung des Einsatzes eines Verdickungsmittels erweist sich als nicht durchführbar. Direktes Auftropfen der enzymhaltigen Behandlungslösung auf die Klebestelle oder Auflegen eines mit der Lösung getränkten Löschkartons führt zur Bildung von Wasserrändern und zu ungleichmäßiger und unkontrollierter Benetzung der Papiere, ohne die Behandlungsdauer zu verkürzen.

Als Zwischenträgermaterialien wurden über vierzig Materialien getestet: Polyester-Vliesstoffe, Pergamentpapiere, alte und neue handgeschöpfte Büttenpapiere mit verschiedenen Arten der Leimung, Japanpapiere und Filterpapiere, wobei bei letzteren verschiedene Nachleimungsversuche mit Gelatine vorgenommen wurden. Das Zwischenträgermaterial muß folgende Anforderungen erfüllen:

- Feuchtigkeit und Enzyme müssen ungehindert und schnell passieren können
- vollkommene Undurchlässigkeit für das Gel auch bei einer Beschwerung von etwa 200 g
- geringe Steifigkeit in feuchtem Zustand, hohe Anpassungsfähigkeit an die Papieroberfläche
- geringe Naßausdehnung
- keine Freisetzung löslicher papierschädigender Inhaltsstoffe

Geeignet sind dünne handgeschöpfte Büttenpapiere mit schwacher tierischer Leimung und sehr dünne, ungeleimte Papiere mit hohem, aber nicht zu hohem Mahlgrad. Die Beschaffung dieser Papiere bereitet jedoch Schwierigkeiten, da sie entweder nicht mehr lieferbar sind, oder es sich um Spezialanfertigungen handelt.

Sehr gut geeignet und in gleichbleibender Qualität erhältlich sind Membranfilter genau definierter Porengröße für medizinische und biochemische Anwendungen. Als Material ist regenerierte Cellulose mit einer Porengröße von 0,15 bis 0,2 μm geeignet (Schleicher & Schuell, Dassel, RC 58, Nr. 5202/506 und RC 57, Nr. 7709/401, zu beziehen über Fa. Bender & Hobein, Ulm). Ein Nachteil ist der hohe Preis von annähernd DM 2,-- für einen Filter von 50 mm Durchmesser, was aber wegen der mehrmaligen Verwendbarkeit des Filters relativiert werden muß.

Nachbehandlung:

Nach Verlauf von 60 – 150 Minuten kann die Kompresse abgehoben und die Verklebung unter Zuhilfenahme eines Skalpells abgelöst werden. Klebstoffreste werden mit dem Skalpell vom Papier entfernt. Die weitere Nachbehandlung beschränkt sich auf eine wiederholte leichte Befeuchtung mit einem Wattestäbchen mit nachfolgendem beidseitigem Aufsaugen der Feuchtigkeit mit trockenem Löschpapier. Eine Nachreinigung ist lediglich für das bei der Behandlung oben liegende Papier notwendig. Enzymrückstandsuntersuchungen ergaben, daß bei Verwendung eines Zwischenträgerpapiers das untenliegende Papier praktisch nicht mit Enzymen belastet wird.

Amylaserückstandsbestimmungen wurden von der Firma Cognis, Gesellschaft für Biotechnologie, Düsseldorf, einer Tochtergesellschaft der Fa. Henkel, ausgeführt. Die bisherigen Ergebnisse bei Verwendung eines Zwischenträgermaterials deuten auf das Vorliegen von Rückständen von maximal 5 bis 6 μg Amylase pro Klebestelle hin. Durch eine Nachreinigung können diese Werte noch weiter erniedrigt

werden, jedoch scheint nicht die Nachreinigung, sondern die Verhinderung der Kontaktierung des Gels mit dem Papier entscheidend für die Höhe der Rückstände zu sein. Die Untersuchungen zu diesem Punkt sind jedoch noch nicht abgeschlossen, da die zur Zeit in der Graphischen Sammlung Albertina laufende Versuchsreihe noch Korrekturen und weitere Rückstandsbestimmungen erforderlich machen kann.

Eine Denaturierung der Enzyme nach abgeschlossener Behandlung ist bisher wegen der geringen vorliegenden Restmengen nicht geplant. Nötig werden könnte eine Denaturierung, das heißt irreversible Zerstörung der Enzyme lediglich in dem Fall, daß beim Hantieren mit den behandelten Klebebänden größere Enzymrückstandsmengen im Oberflächenbereich des Papiers als Stäube mit allergener Potenz freigesetzt würden. Wenn jedoch die Behandlung wie geplant von der Seite der Graphikpapiere her erfolgt, gelangen in das Trägerpapier der Klebebände keine oder höchstens minimale Enzymmengen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur schonenden lokalen Ablösung verhärteter Papierverklebungen mit Hilfe verdickter enzymhaltiger Behandlungsflüssigkeiten läßt sich demnach dadurch kennzeichnen, daß nach einer allfälligen Vorbehandlung der Verklebungsstelle mit einem Wasser-Alkoholgemisch ein Enzymgel enthaltend:

- a) eine Amylase
- b) gegebenenfalls eine Protease
- c) ein Verdickungsmittel
- d) ein nichtionisches Netzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Protein
- f) gegebenenfalls Ethanol

auf ein Zwischenträgermaterial, das nur für die Enzymflüssigkeit, nicht aber für das Gel durchlässig ist, aufgebracht und das aufgebrachte Gel mit einer wasserdichten inerten Folie gegen Feuchtigkeitsverlust geschützt wird, worauf das Zwischenträgermaterial in guten Kontakt zur Objektobenseite gebracht wird und schließlich nach etwa 30 bis 150 Minuten Kontaktdauer die Kompressen abgehoben und die Verklebung gelöst wird.

Die einzelnen Komponenten können in folgenden Mengen, auf das gesamte Enzymgel bezogen, eingesetzt werden:

- a) von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,06 Gew.-%;
- b) von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,05 Gew.-%;
- c) abhängig von der Viskosität von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 2,0 Gew.-%;
- d) von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 Gew.-% (Trockensubstanz);
- e) von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 Gew.-%;
- f) von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise von 4,0 bis 8,0 Gew.-%.

Was die Amylasekonzentration anlangt, wird man in aller Regel mit relativ geringen Konzentrationen das Auslangen finden.

Im Falle des Einsatzes einer geeigneten umkapselten Amylase erhöht sich der Anteil jedoch bis zu 2 Gew.-%.

Die Erfindung umfaßt auch Enzymgele in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des erfin-

dungsgemäßen Verfahrens.

Hiezu stehen folgende Methoden zur Verfügung:

1. Lyophilisierung

Durch eine Gefriertrocknung kann das Enzymgel in ein Pulver überführt werden, das nach Zufuhr einer definierten Feuchtigkeitsmenge innerhalb von rund 30 Minuten wieder in ein Gel zurückverwandelt werden kann.

2. Lufttrocknung unter Filmbildung

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines Verkaufsproduktes ist die Überführung des Enzymgels in einen Film, indem man das Enzymgel in dünner Schicht ausstreicht und an der Luft trocknen läßt, wobei ein durchsichtiger, flexibler Film mit geringer Klebrigkeit entsteht. Dieser Film ist im trockenen Zustand handhabbar, er fällt jedoch bei Wasserzufuhr sofort zusammen und man erhält nach wenigen Minuten wieder ein Gel.

Die Aktivität der Enzyme, das heißt die Funktionsfähigkeit der wiedererhaltenen Gele ist bei beiden Trocknungsarten gegenüber dem Original vermindert worden.

3. Mehr-Komponenten-Mischungen

Ein entscheidendes Hindernis für die Anwendung von Enzymen in einer Restaurierungswerkstatt ist oftmals der hohe Preis und die schlechte Handhabbarkeit der Enzyme, für deren Portionierung im allgemeinen eine Laborwaage notwendig ist. Ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung eines Verkaufsproduktes ist daher die Vorportionierung der Enzyme, damit den Bedürfnissen angepaßte Mengen an Enzymgel hergestellt werden können.

a) Trockenmischung

Eine Vormischung der Komponenten wäre im Prinzip sehr einfach zu bewerkstelligen, ist jedoch bei den derzeit verwendeten Substanzen nur bedingt möglich, da sie teilweise in flüssiger Form vorliegen oder nur warmwasserlöslich sind.

Verdickungsmittel

Methylcellulose: Pulver; benötigt bis zur vollständigen Quellung mehrere Stunden und das Gel muß intensiv gerührt werden, was dem Enzym schaden könnte. Es empfiehlt sich daher vorbehandelte, leichter lösliche MC-Marken einzusetzen.

wasserlösliches Protein

Gelatine: Pulver; nur warmwasserlöslich; könnte ebenfalls ersetzt werden durch ein kaltwasserlösliches Produkt, z.B. Albumin.

Netzmittel: es wäre ein pulverförmiges Netzmittel einzusetzen.

Enzyme: Pulver; gut wasserlöslich; die verwendeten Enzyme sind im Gefrierfach bei 18°C zu lagern.

b) Zwei-Komponenten-Mischung

1. Komponente: Grundgel aus Methylcellulose und Netzmittel.

2. Komponente: Enzyme pulverförmig, portioniert; Amylase und Protease getrennt.

Wasserlösliches Protein. Letzteres schränkt die Haltbarkeit des Grundgels ein und wird daher besser der zweiten Komponente, dem Enzym, trocken beigemischt.

c) Baukastenprinzip

Die Komponenten müssen selbst gemischt werden, mit genauer Anleitung. Die Enzyme müssen vorportioniert vorliegen, oder eine Portionierungshilfe muß mitgeliefert werden. Der Vorteil wäre hier, daß noch Spielraum für Variationen der Enzym- und Netzmittelkonzentration vorhanden wäre. Der Nachteil wäre der wesentlich höhere Zeitaufwand bei der Herstellung des Gels und ein erhöhtes Risiko des Mißlingens.

d) Gebrauchsfertiges Enzymgel

Gebrauchsfertige Gele sind nur für proteasefreie Enzymgele sinnvoll.

Ein Problem ist die beschränkte Haltbarkeit, jedoch kann durch Zusatz von Alkohol die Haltbarkeit wesentlich erhöht werden. Auch ist eine Lagerung des Enzymgels im Gefrierfach möglich, allerdings führt der Einfriervorgang anscheinend immer zu einer Verminderung der Enzymaktivität.

Das hier vorgestellte Enzymgel zeichnet sich durch das Vermögen aus, Klebstoffe auf Stärkebasis in relativ kurzer Zeit so weit abzubauen, daß damit verklebte Papiere voneinander ohne Faserverlust zu lösen sind. Das Enzymgel besitzt ein breites Wirkungsspektrum, und kann stark verhärtete Klebstoffe auf Stärkebasis mit Zusatzstoffen wie Aluminiumsulfat, tierischem Leim oder anderen Substanzen, die allein oder in Kombination eine Versprödung des Klebstoffes bewirken, problemlos abbauen. Damit das Enzym den Klebstoff abbauen kann, muß zuerst eine Papierschicht durchwandert werden. Durch den Zusatz von Benetzungshilfsstoffen und wasserlöslichem Protein werden die Verluste an Enzym im Papier vermindert und die Stabilität des Enzymgels erhöht. Außerdem wird das Herausdiffundieren des Enzyms aus dem Papier erleichtert. Dadurch ist es möglich, ein empfindliches Reinenzym in geringer Konzentration einzusetzen. Das Gel wird nicht direkt auf das Papier, sondern auf ein spezielles Zwischenträgerpapier aufgesetzt. Das Enzymgel und das Zwischenträgerpapier sind so aufeinander abgestimmt, daß nicht die Gelsubstanz, wohl aber die enzymhaltige Feuchtigkeit auf das Papier gelangt. Es wird eine entscheidende Herabsetzung der Behandlungszeit und der Enzymkonzentration ermöglicht.

Der Einsatz des Enzymgels in der Papierrestaurierung bietet folgende Vorteile:

1. Hartnäckige Verklebungen können unter Erhaltung der Trägerpapiere und größtmöglicher Schonung der Originalpapiere gelöst werden.
2. Die Behandlung kann in lokal begrenzter Weise zum Beispiel in einem Buchblock erfolgen, und es sind keine weiteren Schritte erforderlich, die ein Wässern der ganzen Papiere, eventuell unter Auflösung des Buchblocks, erfordern.
3. Der Zeitbedarf bis zur Ablösung ist gering, wodurch die Gefahren der Wasserrandbildung und anderer Migrationsvorgänge gemindert werden.
4. Das Enzymgel wirkt so schnell, daß auf eine Temperaturerhöhung, wie sie sonst bei Enzymanwendungen üblich ist, oder auf einen Pufferzusatz zur Stabilisierung des pH-Wertes verzichtet werden kann. Das Arbeiten bei Raumtemperatur stellt eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens dar.
5. Die Herabsetzung des Enzymbedarfs ermöglicht eine deutliche Kostenersparnis, vor allem bei Behandlungen in großem Maßstab.
6. Der insgesamt geringe Behandlungs- und Nachbehandlungsaufwand bedeutet eine weitere Kosten-

sparsam und macht das Verfahren für die Bearbeitung großer Bestände geeignet.

7. Unter den Bedingungen der künstlichen Alterung (90°C, 50 – 80% r.F. cyclisch alle 12 h wechselnd, 7 Tage) treten auf den Papieren keine Vergilbungen auf, da die Enzymkonzentrationen mit 0,03 bis 0,1% im Gel sehr gering sind.

Eine Frage, die sich Benutzer von Enzympräparaten immer wieder stellen, ist die nach der Aktivität, also nach der korrekten Funktionsfähigkeit der enthaltenen Enzyme. Um vor der Anwendung auf Originalmaterial die Funktionsfähigkeit einer Enzympräparation zu prüfen, sind schon mehrere Methoden vorgeschlagen worden: künstlich gealterte Stärkeverklebungen, an denen Testablösungen vorgenommen werden, oder die Verwendung einer Stärke, die mit einem blauen Farbstoff markiert ist (Azur-Stärke, käuflich, sehr teuer, zur Ausführung des Tests ist ein Mikroskop erforderlich).

Im Rahmen der gegenständlichen Erfindung wurde eine neue Möglichkeit gefunden, mit der man auch Enzymgele auf ihre Aktivität hin prüfen kann. Dazu wird ein mit Quellstärke imprägniertes Filterpapier verwendet ("Stärkepapier"). Ein ähnliches Papier ist als Kaliumiodid-Stärkepapier käuflich, dieses ist allerdings mit leicht wasserlöslicher Stärke imprägniert und daher nicht ganz so gut geeignet. Das Stärkepapier wird unmittelbar vor Gebrauch in einer Lösung von 0,015% Iod und 0,03% Kaliumiodid getränkt und damit aktiviert (Entstehung des blauen Iod-Stärke-Komplexes). Auf das noch feuchte Papier wird das Enzymgel aufgesetzt, das infolge des Stärkeabbaus die blaue Farbe innerhalb einiger Minuten zum Verschwinden bringt. Diese Versuchsanordnung bietet eine einfache Möglichkeit, um das Enzymgel zu überprüfen. Ebenso können die gewählten Anwendungsbedingungen überprüft werden, indem man das Enzymgel zum Beispiel auf das Zwischenträgerpapier anstatt direkt auf das Stärkepapier aufsetzt, und damit die Durchlässigkeit des Zwischenträgerpapiers für das Enzymgel bestimmt. Obwohl die Verwendung der Iod-Stärkereaktion zum Beispiel bei der Aktivitätsbestimmung von Amylase weit verbreitet ist, ist diese gewählte Versuchsanordnung neu und stellt ein praxisnahes, einfaches und gut akzeptiertes Hilfsmittel für Restauratoren dar. In einem Verkaufsprodukt könnte zum Beispiel das Stärkepapier beigelegt werden. Iod-Kaliumiodidlösung ist zwar in vielen Restaurierungswerkstätten für den Stärkenachweis vorhanden. Jedoch hängt das Testergebnis sehr stark von der Iodkonzentration ab, und die Iodlösung ist in der benötigten sehr verdünnten Form nicht lagerbar. Es müßte daher in jedem Fall eine konzentrierte Iod-Kaliumiodid-Stammlösung (ist ätzend!) zur Verfügung stehen, die vor Gebrauch verdünnt wird.

Ansprüche:

1. Verfahren zur schonenden lokalen Ablösung verhärteter Papierverklebungen mit Hilfe verdickter enzymhaltiger Behandlungsflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer allfälligen Vorbehandlung der Verklebungsstelle mit einem Wasser-Alkoholgemisch ein Enzymgel enthaltend:

- a) eine Amylase
- b) gegebenenfalls eine Protease
- c) ein Verdickungsmittel
- d) ein nichtionisches Netzmittel
- e) gegebenenfalls ein wasserlösliches Protein
- f) gegebenenfalls Ethanol

auf ein Zwischenträgermaterial, das nur für die Enzymflüssigkeit, nicht aber für das Gel durchlässig ist, aufgebracht und das aufgebrachte Gel mit einer wasserdichten inerten Folie gegen Feuchtigkeitsverlust geschützt wird, worauf das Zwischenträgermaterial in guten Kontakt zur Objektoberseite gebracht wird und schließlich nach etwa 30 bis 150 Minuten Kontaktdauer die Komresse abgehoben und die Verklebung gelöst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Enzymgels in folgenden Mengen, bezogen auf das Enzymgel, eingesetzt werden:

- a) von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,06 Gew.-%;
- b) von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,05 Gew.-%;
- c) abhängig von der Viskosität von 0,5 bis 7,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 2,0 Gew.-%;
- d) von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5 Gew.-% (Trockensubstanz);
- e) von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 Gew.-%;
- f) von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise von 4,0 bis 8,0 Gew.-%.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) eine Reinamylase eingesetzt wird, wobei die Komponente e) zwingend vorhanden sein muß.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) Trypsin eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) ein wasserlösliches Cellulosederivat eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) Methylcellulose eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdickungsmittel oder als Co-Verdickungsmittel Polyethylenglykol, vorzugsweise ein solches mit hohem bis sehr hohem Molekulargewicht, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente d) Triton X-100 eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) Gelatine eingesetzt wird.

10. Enzymgel in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) als Lyophilisat vorliegen und durch Zufuhr einer definierten Wassermenge in ein Gel zurückverwandelt werden.
11. Enzymgel in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) als luftgetrockneter Film vorliegen und durch Wasserzufuhr in ein Gel zurückverwandelt werden.
12. Enzymgel in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) in Form einer Mehr-Komponenten-Mischung vorliegen.
13. Enzymgel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) als Trockenmischung vorliegen.
14. Enzymgel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) in Form einer Zwei-Komponenten-Mischung vorliegen, wobei die erste Komponente das Grundgel und das Netzmittel und die zweite Komponente Enzyme, pulverförmig portioniert (Amylase und Protease getrennt), und das wasserlösliche Protein enthält.
15. Enzymgel in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) als Baukasten vorliegen.
16. Enzymgel in für den Verkauf geeigneter Form zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und c) bis f) als gebrauchsfertiges Enzymgel vorliegen, wobei die Haltbarkeit durch Zusatz von Ethanol erhöht ist.

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1014 Wien, Kohlmarkt 8-10, Postfach 95
TEL. 0222/53424; FAX 0222/53424-535; TELEX 136847 OEPA A
Postscheckkonto Nr. 5.160.000; DVR: 0078018

AT 001 376 U1

Beilage zu GM 214/96 , Ihr Zeichen: 19516

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁶: C11D 3/386 ; B08B 3/08

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C11D 3/386, 3/22; B08B 3/08

Konsultierte Online-Datenbank: WPIL, DERWENT PUBLICATIONS LTD., LONDON

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 14 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Hochschule TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax Nr. 0222 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 0222 / 534 24 - 153) Kopien der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte "Patentfamilien" (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter Telefonnummer 0222 / 534 24 - 132.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich)	Betreffend Anspruch
A, P	US 5,531,919 A (RUSSO et al.) 02 Juli 1996 (02.07.96), das ganze Dokument	1
	--	
A	DE 40 41 752 A1 (HENKEL) 25 Juni 1992 (25.06.92) das ganze Dokument	1
	-- -- -- -- --	

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien der Entgegenhaltungen bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

"A" Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

"Y" Veröffentlichung von Bedeutung; die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden.

"P" zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (älteres Recht)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan; RU = Russische Föderation; SU = Ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes.

~~Erläuterungen und sonstige Anmerkungen zur ermittelten Literatur siehe Rückseite!~~

Datum der Beendigung der Recherche: 20. September 1996 Bearbeiter/xx

17

Vordruck RE 31a - Recherchenbericht - 1000 - Zl.2258/Präs.95

Dr. Seirafi