

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11C 3/386, C11D 3/20, 3/39	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08281 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. März 1997 (06.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03727 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1996 (23.08.96) (30) Prioritätsdaten: 195 31 197.3 25. August 1995 (25.08.95) DE 196 32 283.9 9. August 1996 (09.08.96) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter; Macherscheider Strasse 137, D-41468 Neuss (DE). HÄRER, Jürgen; Johannes-Hesse-Strasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF LIPASES IN LOW-ALKALINE MECHANICAL DISHWASHING AGENTS		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON LIPASEN IN NIEDERALKALISCHEN MITTELN ZUM MASCHINELLEN GESCHIRRSPÜLEN		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns low-alkaline mechanical dishwashing agents based on builder components, oxygen bleaches, anti-corrosion agents, hydrotropic substances, foam inhibitors and other components conventional in dishwashing agents. The object of the invention is to improve the cleaning of articles in which tea has been present. This object is achieved by the use of between 0.05 and 1.5 wt % of a lipase, optionally combined with between 1 and 15 wt % of a multipurpose organic acid, in particular citric acid.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Bei niederalkalischen Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen auf Basis von Builderkomponenten, Sauerstoffbleichmitteln, Korrosionsschutzmitteln, hydrotropen Substanzen, Schauminhibitoren und anderen in maschinellen Geschirrspülmitteln üblichen Komponenten sollte die Teereinigung verbessert werden. Dies gelang durch Verwendung von 0,05 bis 1,5 Gew.-% einer Lipase, gewünschtenfalls in Kombination mit 1 bis 15 Gew.-% einer multifunktionalen, organischen Säure, insbesondere Citronensäure.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Verwendung von Lipasen in niederalkalischen Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen"

Die Erfindung betrifft eine neue Verwendung der an sich bekannten Lipasen im Rahmen von niederalkalischen Mitteln zum maschinellen Spülen von Geschirr und dabei als Mittel zur Unterstützung der Bleichsysteme zum Entfernen von Teeansammlungen.

Bleichbare Ansammlungen werden beim maschinellen Spülen von Geschirr bei den heutzutage üblichen Reinigungstemperaturen von ca. 55° bis 65° C i.a. problemlos beseitigt. Im Zuge der Energieeinsparung gehen die Geschirrspülmaschinenhersteller heute dazu über, auch Niedrigtemperatur-Reinigungsprogramme mit Temperaturen um ca. 40° C anzubieten.

Moderne niederalkalische maschinelle Geschirrspülmittel genügen bei solch niedrigen Reinigungstemperaturen jedoch oft nicht den gestellten Anforderungen, insbesondere im Hinblick auf die Beseitigung von bleichbaren Ansammlungen wie z.B. Teeresten.

Es besteht daher Bedarf an maschinellen Geschirrspülmitteln, die auch bei tieferen Reinigungstemperaturen bleichbare Ansammlungen zuverlässig entfernen. Ein weiterer Aspekt, der insbesondere im Zuge der Einführung von niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmitteln an Bedeutung gewonnen hat, ist das Problem der Korrosion bzw. des Anlaufens von Silberbestecken während des maschinellen Spülvorgangs.

Das Problem des Silberanlaufens wurde wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur

...

2

Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückständen, Farbstoffen aus Gemüse, Lippenstiftresten und dergleichen dienen.

Eine Erhöhung des Gehalts an Aktivsauerstoffverbindungen (Bleichmittel auf Sauerstoffbasis) führt zwar zu einer besseren Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, hat aber gleichzeitig zur Folge, daß eine verstärkte Silberkorrosion auftritt. Zur Verhinderung der Silberkorrosion haben sich sogenannte Silberkorrosionsschutzmittel bewährt.

Die Verwendung von lipolytischen Enzymen in maschinellen Geschirrspülmitteln ist an sich bekannt. Der Fachmann weiß, daß sie bei der Spaltung von Triglyceriden und Fetttesterverschmutzungen hilfreich sind. So lehrt die EP-B-271 155 die Verwendung von Lipasen in Geschirrspülmitteln und in Klarspülern. Es wird dort angegeben, daß die Bildung von Filmen und Flecken signifikant vermindert wird. Unter der Verminderung von Filmbildung wird hier die Verminderung fettiger Filme verstanden, nicht die Verminderung von Teebelägen.

In ähnlicher Weise beschreibt die europäische Patentanmeldung 346 136 die Verminderung von Flecken und Filmbildung durch eine spezielle, gentechnologisch modifizierte Lipase.

In der internationalen Anmeldung WO94/07985 wird die Verwendung einer Kombination von Lipasen und Kalkseifendispergatoren in Geschirrspülmitteln beansprucht. Die Patentanmeldung geht davon aus, daß durch die Wirkungsweise der Lipase Fettsäuren freigesetzt werden, die mit vorhandener Wasserhärte zu Kalkseifen reagieren. Diese wiederum lagern sich auf dem Spülgut ab. Die Anmeldung beansprucht den Einsatz von 0,001 Gew.-% bis 2 Gew.-% eines lipolytisch aktiven Enzyms. In den Beispielen jedoch wird der Einsatz von etwas mehr als 2 Gew.-% eines Lipaseenzym beschrieben. Für

den auf diesem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann ist es klar, daß unter üblichen Anwendungsbedingungen, ein Effekt der Lipase, wie ihn die WO94/07985 beschreibt, wohl eher im höheren Dosierbereich zu erwarten ist.

Es wurde nun überraschend eine Zweitwirkung der Lipase gefunden. So können geringe Lipasemengen unter den Bedingungen des maschinellen Geschirrspülens mit niederalkalischen Geschirrspülmitteln die Wirkung von Bleichmitteln auf Teeanschmutzungen drastisch erhöhen. Dies war nicht zu erwarten, da Teeanschmutzungen keine Triglyceride sind. Wichtig erscheint hierbei, daß der Effekt insbesondere unter Praxisbedingungen, d. h. auch in Gegenwart von fettigem Spülgut auftritt. Außerdem zeigte sich, daß diese Vorteile besonders dann auftreten, wenn die Esterasen, insbesondere Lipasen, schon vor den restlichen Bestandteilen im Hauptspülprozeß eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Esterasen, vorzugsweise Lipasen, in oder zusammen mit niederalkalischen Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen, enthaltend 15 bis 70 Gew.-% einer Builderkomponente, 0,5 bis 20 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis sowie gewünschtenfalls Bleichaktivatoren, Tenside, Korrosionsschutzmittel, hydrotrope Substanzen, Schauminhibitoren und andere in maschinellen Geschirrspülmitteln übliche Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß 0,001 bis 1,5 Gew.-% Lipase, gewünschtenfalls in Kombination mit 1 bis 25 Gew.-% mehrfunktionelle, organische Carbonsäuren eingesetzt werden, wobei die niederalkalischen Mittel zeitgleich oder nach den Esterasen zur Wirkung gebracht werden.

Man kann den Wirkstoff in einem ersten Reinigungsschritt auf die verschiedensten Weisen einsetzen. So kann die Esterase in gelöster Form oder als Suspension einspülen, aufstreichen, oder aufsprühen. Es kommt auch in Frage, die zu reinigenden harten Oberflächen für eine bestimmte Zeit, die von der Wirksamkeit der Darreichungsform abhängig sein kann, in einem Tauchbad

zu belassen und die Wirksamkeit der Esterasen ggf. durch einwirken und stehenlassen zu steigern. Aber auch andere übliche Verfahrensweisen beim manuellen oder maschinellen Vorspülen können zur Anwendung kommen.

Auch andere Realisierungen eines zweiphasigen Lösungsvorganges, d. h. die Freisetzung der Stoffmischungen im Vor- und Hauptspülgang sind denkbar. Dies kann entweder technisch mit Hilfe einer geeigneten Konstruktionsweise der Spülmaschine (z. B. ein Zwei-Kammer-System) oder aber mit Hilfe von chemischen Modifizierungen umgesetzt werden. Bei Feststoffmischungen bietet sich die Einkapsulierung der Körner oder Tabletten, die im Hauptspülgang freigesetzt werden sollen mit Hilfe geeigneter Reagentien, z.B. mit Hilfe von Paraffin an.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Esterasen können dabei in den unterschiedlichsten Darreichungsformen eingesetzt werden, wobei v. a. Pulver, Blöcke, Tabletten, Preßlinge, Granulate, Pasten, viskose Flüssigkeiten, und wässrige und nichtwässrige Lösungen verwendet werden können. Besonders bevorzugt sind Granulate und Tabletten. Sie können aber auch als Komponenten zusammen mit anderen Stoffen in den oben genannten Darreichungsformen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Lipasen sind Enzyme mit lipolytischer Aktivität, wie sie zum Beispiel auch in Waschmitteln verwendet werden. Bevorzugte Lipasen sind bakteriellen Ursprungs und können zum Beispiel in Stämmen wie *Humicola* sp. oder *Thermomyces* sp. oder *Pseudomonas pseudoalkaligenes* oder *Pseudomonas fluorescens* vorkommen. Verwendung finden können auch solche Lipasen, die aus Grundenzymen durch genetische Veränderung erzeugt werden können. Auch Lipasemischungen, die auch Enzyme, die sowohl über proteolytische als auch lipolytische Aktivitäten verfügen, sind geeignet.

Bevorzugt sind beispielsweise Lipasen, die unter dem Markennamen Lipomax® CXT 1000 der Firma Gist Brocades, oder Lipolase® der Firma Novo Nordisk im Handel ist (siehe dazu EP 258 068). Weiterhin bevorzugt ist eine Lipase aus *Pseudomonas fluorescens*, die unter dem Markennamen Lipase P Amano von der Firma Amano bezogen werden kann.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel außer der Lipase als zwingendem Bestandteil eine multifunktionelle, organische Säure. Geeignete multifunktionelle, organische Säuren sind in erster Linie Citronensäure, aber auch Weinsäure sowie die Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen. Die multifunktionelle, organische Säure ist den erfindungsgemäßen Mitteln als solche, d. h. nicht in Salzform zugesetzt. Dabei ist darauf zu achten, daß die organische Säure als solche, d. h. nicht etwa in Salzform vorliegt. Da die erfindungsgemäß zu verwendenden Geschirrspülmittel im allgemeinen nicht spontan löslich sind, wird vermutet, daß durch die Lösekinetik, d. h. durch die vergleichsweise schnellere Löslichkeit der Säurekomponente, ein irgendwie gearteter Effekt auf die Teeanschmutzung erzielt wird, der dann zu einer verbesserten Entfernbarkeit führt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Geschirrspülmittel sind so eingestellt, daß sie in 1gewichtprozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert zwischen 8,5 und 10,5, insbesondere 8,5 und 9,5, aufweisen.

Als zwingenden Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine Builderkomponente.

Als Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, vor allem wasserlösliche Builderkomponenten, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze

vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; aus ökologischen Gründen sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch vorzugsweise frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

Auch kristalline Schichtsilikate wie z.B. das von der Fa. Hoechst AG unter dem Handelsnamen Na-SKS-6 vertriebene Produkt kommen in Frage. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure.

Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Trinatriumcitrat, die entweder als alleinige Buildersubstanz oder im Gemisch mit anderen Buildersubstanzen eingesetzt werden können. Die Salze der Citronensäure sind vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60, ganz besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Als Trinatriumcitrat kommen

7

wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Builderkomponente Trinatriumcitrat in Mischung mit Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat eingesetzt. Es können Trinatriumcitrat, insbesondere in Form des Dihydrats, in Mengen von 20 bis 60 Gew.-% mit Natriumhydrogencarbonat in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden, wobei auch bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, Natriumcarbonat zugegen sein können.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel enthalten als weitere zwingende Komponente ein Bleichmittel auf Sauerstoffbasis. Übliche Bleichmittel auf Sauerstoffbasis sind zum Beispiel Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Der Einsatz von Bleichmittelaktivatoren wie z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin), ISA (Isatosäureanhydrid) oder N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) ist zwar prinzipiell möglich, aber nicht notwendig. Da diese Bleichmittelaktivatoren oftmals die Silberkorrosion begünstigen, wird vorzugsweise auf sie verzichtet.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mittel können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-

Alkylpolyethylenglykolpolypropylenglykoether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykolpolybutylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

In Abhängigkeit von den verwendeten Buildersubstanzen enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel zusätzlich die in üblichen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂ / M₂O (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis

zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, vorzugsweise Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cutinasen und Cellulasen in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase® -M-440, Optimase® -M-330, Opticlean® -M-375, Opticlean® -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis; Savinase® 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T, 90 T und Duramyl® der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes, Purafect OxAm® der Firma Genencor oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firm Novo; Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirrspülmittel Proteasen und/oder Amylasen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäß anzuwendenden Zubereitungen in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mittel können als weitere Substanzen Korrosionsschutzmittel, insbesondere Korrosionsschutzmittel gegen die Silberkorrosion, enthalten. Verwiesen sei hier auf den einschlägigen Stand der Technik, zum Beispiel auf die internationale Anmeldung WO94/26859 und auf WO95/10588. Besonders bevorzugt sind dabei stickstoffhaltige Mittel Substanzen. In einer besonderen Ausführungsform sind dabei Substanzen aus der Gruppe der Benzotriazole und ihre Derivate enthalten. Aber auch

anorganische Salze und Komplexe des Mangans und des Cobalts und deren verwandter Elemente könne in einer bevorzugten Ausführungsform eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mittel können weiterhin hydrotrope Substanzen enthalten, falls dies gewünscht wird. Auch Kalkseifendispergatoren sind prinzipiell einsetzbar; dies ist jedoch nur bei hoher Wasserhärte und höheren Lipasemengen empfehlenswert.

Kalkseifendispergatoren sollten in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%, eingesetzt werden. Geeignet sind zum Beispiel Fettalkoholethersulfate, wie zum Beispiel C₁₆-4EO-Sulfat, aber auf dispergierend wirkende nichtionische Tenside. Weitere Kalkseifendispergatoren sind in der bereits genannten WO94/07985 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichmittel auf Chlor- oder Hypochloritbasis, können wenn, dann nur in äußerst geringen Mengen eingesetzt werden.

Beispiele

(1) Herstellung der Teeanschmutzung

In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser (16°d) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.

60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei 70°C in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

(1) Zugabe der erfindungsgemäßen Mittel in einem Einschnittprozeß(2) Reinigerzusammensetzung

Zuerst wurde folgendes niederalkalisches Grundprodukt hergestellt, dessen 1 Gew.-%ige Lösung in destilliertem Wasser einen pH-Wert von 9,5 ergab:

55,0 % Trinatriumcitrat-dihydrat

36,0 % Natriumhydrogencarbonat

6,1 % Natriumcarbonat, wasserfrei

1,2 % Gemisch nichtionischer Tenside

wie APG 225 (C₈-C₁₀-Alkyloligoglycosid), Dehydol® LS2 (C₁₂-C₁₄-Fettalkohol-2EO-ethoxylat) und Dehypon LT 104 (buthylverschlossenes C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-10 EO-ethoxylat).

Diesem Grundprodukt wurden Lipase (eingesetzt wurde Lipomax® CXT 1000 von der Firma Gist Brocades, Delft, Niederlande) einerseits und Citronensäure andererseits in den nachstehend unter (3) genannten Mengen zugesetzt.

(3) Versuchsergebnisse

Die Reinigungsleistung der Mittel auf die Teeanschmutzung gemäß Vorschrift unter (1) wurde visuell von Fachleuten durchgeführt und benotet, wobei auf einer Skala von 0-10 die Note "0" keine Reinigung bedeutet und "10" restlose Entfernung der Flecken bedeutet.

Die Teenoten wurden für Waschbedingungen 55 °C / 16 °d Wasserhärte/ 20 g Reiniger (gemäß Rezeptur(2)) im Hauptspülgang gemessen (d. h. "harte Bedingungen").

	0% Lipase	0.1% Lipase	0.5% Lipase	1%Lipase
0% Citronensäure	2.8			4.2
3% Citronensäure	7.0			7.7
15% Citronensäure	9.0			9.8

Bei zusätzlich 50 g Standard-Fettanschmutzung (pumpbar!) vor Öffnen des Dosierkästchens ergaben sich folgende Werte.

	0% Lipase	0.1% Lipase	0.5% Lipase	1% Lipase
0% Citronensäure	2.5	8.5	9.1	
3% Citronensäure				
15% Citronensäure	7.8	8.0	8.5	9.8

----> pH "in der Flotte" war immer >_ 9

Die verbesserte Reinigung bei Teeanschmutzungen durch Zusatz von Lipase ist also bewiesen.

(II) Zugabe der erfindungsgemäßen Mittel in einem Mehrschrittprozeß(2) Reinigerzusammensetzung im Vorspülgang

Zuerst wurden Lipase (eingesetzt wurde Lipomax[®] CXT 1000 von der Firma Gist Brocades, Delft, Niederlande) einerseits und Citronensäure andererseits in den nachstehend genannten Mengen im Vorspülgang zugesetzt.

2,8 g Zitronensäure

0,2 g Lipase

2 g Tenside (siehe oben)

(3) Reinigerzusammensetzung im Hauptspülgang

Danach wurde folgendes niederalkalisches marktübliches Standardprodukt hergestellt, dessen 1 Gew.-%ige Lösung in destilliertem Wasser einen pH-Wert von 9,5 ergab:

Trinatriumcitrat-dihydrat (42,0 %)

Natriumhydrogencarbonat (25,0 %)

Natriumcarbonat, wasserfrei (6,1 %)

Gemisch nichtionischer Tenside (1,2 %)

wie APG 225 (C₈-C₁₀-Alkyloligoglucosid), Dehydol[®] LS2 (C₁₂-C₁₄-Fettalkohol-2EO-ethoxylat) und Dehypon LT 104 (buthylverschlossenes C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-10 EO-ethoxylat).

Bleiche (12 Gew.-% Percarbonat, 2 Gew.% TAED)

Protease (0,7 Gew.-% BLAP[®] 200 S)

Amylase (1 Gew.-% Termamyl[®] 60 T

Ohne Lipase/Zitronensäure oder andere Zusätze im Vorspülgang liegt die Teenote bei 2 mit den erfindungsgemäßen Zusätzen [z.B. gemäß Rezeptur (II.2)] im Vorspülgang bei 7.

Bei Einsatz von einer 25 g Tablette [Zusammensetzung wie im Beispiel (II.3)] bei der sich 5 g Modellreiniger im Vorpülgang ablösen und 20 g im Hauptspülgang, d. h. einem Mittel ohne Zitronensäure/Lipase liegt die Teenote bei 3.

Die verbesserte Reinigungsleistung des Systems Zitronensäure/Lipase beim Einsatz bereits im Vorspülgang ist damit bewiesen. Sie zeigt sich gleichfalls beim Einsatz von zusätzlicher Fettschmutzbelastung des Reinigungswassers im Vorspülgang.

Patentansprüche

1. Verwendung von Esterasen, vorzugsweise Lipasen, in oder zusammen mit niederalkalischen Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen, enthaltend
 - 15 bis 70 Gew.-% einer Builderkomponente,
 - 0,5 bis 20 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis sowie gewünschtenfalls Bleichaktivatoren, Tenside, Korrosionsschutzmittel, hydrotrope Substanzen, Schauminhibitoren und andere in maschinellen Geschirrspülmitteln übliche Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 0,001 bis 1,5 Gew.-% Lipase, gewünschtenfalls in Kombination mit
 - 1 bis 15 Gew.-% multifunktionelle, organische Carbonsäuren eingesetzt werden, wobei die niederalkalischen Mittel zeitgleich oder nach den Esterasen zur Wirkung gebracht werden.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die maschinellen Geschirrspülmittel in 1gewichtsprozentiger, wäßriger Lösung einen pH-Wert von 8,5 bis 10,5, insbesondere 8,5 bis 9,5, aufweisen.
3. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Builderkomponente Salze der Citronensäure, gewünschtenfalls in Abmischung mit Natriumhydrogencarbonat eingesetzt werden.
4. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 60 Gew.-% Trinatriumcitrat (insbesondere in

Form des Dihydrats) zusammen mit 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, Natriumhydrogencarbonat und bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Natriumcarbonat eingesetzt werden.

5. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Tenside, insbesondere nichtionische Tenside in Mengen bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.
6. Ausführungsform nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß schwachschäumende, nichtionische Tenside eingesetzt werden.
7. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Enzyme Amylasen und/oder Proteasen und/oder Cellulasen eingesetzt werden.
8. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Vorspülgang biologisch aktive Substanzen, vorzugsweise Esterasen, insbesondere Lipasen, in Kombination mit höherfunktionellen Carbonsäuren, bevorzugt Zitronensäure und/oder Weinsäure, und/oder Tensiden, vorzugsweise nichtionischen Tensiden, eingesetzt werden.
9. Ausführungsform nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Enzyme Cellulasen und/oder Proteasen und/oder Amylasen im Vorspülgang eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/386 C11D3/20 C11D3/39		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,42 32 170 (HENKEL KGAA) 31 March 1994 see page 2, line 1 - page 4, line 10 ---	1-7
P,X	DE,A,44 37 486 (HENKEL KGAA) 25 April 1996 see page 2, line 1 - page 8, line 45 ---	1-7
X	EP,A,0 518 721 (COLGATE PALMOLIVE COMPANY) 16 December 1992 see page 4, line 14 - page 9, line 40 ---	1-3,5-7
X	EP,A,0 628 625 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 December 1994 see page 2, line 32 - page 7, line 31 ---	1-3,5-7
X	EP,A,0 271 155 (UNILEVER NV ET AL) 15 June 1988 cited in the application see the whole document ---	1,3,5-7
-/--		
<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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13 December 1996</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20.12.96</div>	
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 <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Doolan, G</div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No
PCT/EP 96/03727

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,96 16153 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 30 May 1996 see page 2, paragraph 8 - page 4, paragraph 8 see page 26, paragraph 4 - page 30, paragraph 9; claims 1,2,11,12; example 3 ---	1-7
P,X	WO,A,96 00277 (UNILEVER NV ET AL) 4 January 1996 see page 6, line 10 - page 12, line 24; examples 1-3 ---	1-7
X	WO,A,94 25556 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 10 November 1994 see page 2, paragraph 2 - page 14, paragraph 1; example II ---	1-7
X	EP,A,0 530 635 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 10 March 1993 see the whole document ---	1-3,5-7
X	DE,A,17 67 567 (HENKEL & CIE GMBH) 9 September 1971 see the whole document ---	1,2,5-7
A	-----	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 96/03727	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4232170	31-03-94	CA-A- 2145663	14-04-94
		WO-A- 9407981	14-04-94
		EP-A- 0662117	12-07-95
		JP-T- 8501598	20-02-96

DE-A-4437486	25-04-96	WO-A- 9612783	02-05-96

EP-A-518721	16-12-92	US-A- 5169553	08-12-92
		AT-T- 125863	15-08-95
		AU-B- 655274	15-12-94
		AU-A- 1701692	03-12-92
		CA-A- 2069987	01-12-92
		DE-D- 69203795	07-09-95
		NZ-A- 242843	28-03-95
		PT-A- 100537	31-01-94
		US-A- 5527483	18-06-96
		US-A- 5510048	23-04-96
		US-A- 5545344	13-08-96

EP-A-628625	14-12-94	AU-A- 7050794	03-01-95
		BR-A- 9406791	30-01-96
		CN-A- 1127522	24-07-96
		WO-A- 9429423	22-12-94
		ZA-A- 9403979	02-02-95

EP-A-271155	15-06-88	AU-B- 609755	09-05-91
		AU-A- 8222387	16-06-88
		DE-A- 3772726	10-10-91
		JP-A- 63161086	04-07-88

WO-A-9616153	30-05-96	NONE	

WO-A-9600277	04-01-96	AU-A- 2614795	19-01-96

WO-A-9425556	10-11-94	CA-A- 2161085	10-11-94
		EP-A- 0694058	31-01-96
		EP-A- 0694059	31-01-96
		WO-A- 9425557	10-11-94

EP-A-530635	10-03-93	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/03727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1767567	09-09-71	FR-A- 1600256	20-07-70

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio	Aktenzeichen
PCT/EP 96/03727	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C11D3/386 C11D3/20 C11D3/39

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,42 32 170 (HENKEL KGAA) 31.März 1994 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 10 ---	1-7
P,X	DE,A,44 37 486 (HENKEL KGAA) 25.April 1996 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 45 ---	1-7
X	EP,A,0 518 721 (COLGATE PALMOLIVE COMPANY) 16.Dezember 1992 siehe Seite 4, Zeile 14 - Seite 9, Zeile 40 ---	1-3,5-7
X	EP,A,0 628 625 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14.Dezember 1994 siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 7, Zeile 31 --- -/--	1-3,5-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
---	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20. 12. 96

Name und Postanschrift der Internationale 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

Doolan, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/Er 96/03727

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 271 155 (UNILEVER NV ET AL) 15.Juni 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3,5-7
P,X	WO,A,96 16153 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 30.Mai 1996 siehe Seite 2, Absatz 8 - Seite 4, Absatz 8 siehe Seite 26, Absatz 4 - Seite 30, Absatz 9; Ansprüche 1,2,11,12; Beispiel 3 ---	1-7
P,X	WO,A,96 00277 (UNILEVER NV ET AL) 4.Januar 1996 siehe Seite 6, Zeile 10 - Seite 12, Zeile 24; Beispiele 1-3 ---	1-7
X	WO,A,94 25556 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 10.November 1994 siehe Seite 2, Absatz 2 - Seite 14, Absatz 1; Beispiel II ---	1-7
X	EP,A,0 530 635 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 10.März 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5-7
X	DE,A,17 67 567 (HENKEL & CIE GMBH) 9.September 1971 siehe das ganze Dokument ---	1,2,5-7
A	-----	8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio Aktenzeichen
PCT/EP 96/03727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4232170	31-03-94	CA-A- 2145663	14-04-94
		WO-A- 9407981	14-04-94
		EP-A- 0662117	12-07-95
		JP-T- 8501598	20-02-96

DE-A-4437486	25-04-96	WO-A- 9612783	02-05-96

EP-A-518721	16-12-92	US-A- 5169553	08-12-92
		AT-T- 125863	15-08-95
		AU-B- 655274	15-12-94
		AU-A- 1701692	03-12-92
		CA-A- 2069987	01-12-92
		DE-D- 69203795	07-09-95
		NZ-A- 242843	28-03-95
		PT-A- 100537	31-01-94
		US-A- 5527483	18-06-96
		US-A- 5510048	23-04-96
		US-A- 5545344	13-08-96

EP-A-628625	14-12-94	AU-A- 7050794	03-01-95
		BR-A- 9406791	30-01-96
		CN-A- 1127522	24-07-96
		WO-A- 9429423	22-12-94
		ZA-A- 9403979	02-02-95

EP-A-271155	15-06-88	AU-B- 609755	09-05-91
		AU-A- 8222387	16-06-88
		DE-A- 3772726	10-10-91
		JP-A- 63161086	04-07-88

WO-A-9616153	30-05-96	KEINE	

WO-A-9600277	04-01-96	AU-A- 2614795	19-01-96

WO-A-9425556	10-11-94	CA-A- 2161085	10-11-94
		EP-A- 0694058	31-01-96
		EP-A- 0694059	31-01-96
		WO-A- 9425557	10-11-94

EP-A-530635	10-03-93	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1767567	09-09-71	FR-A- 1600256	20-07-70
