**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : | | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/17493** |
|---|---|---|
| **C11D 3/386, 17/00, 3/12, 3/02, C12N 9/98** | **A1** | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 1995 (29.06.95) |

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04152

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. December 1994 (14.12.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 44 215.3 23. December 1993 (23.12.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: COGNIS GESELLSCHAFT FÜR BIO- UND UMWELTTECHNOLOGIE MBH [DE/DE]; Posfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Hans-Endt-Strasse 116, D-40593 Düsseldorf (DE). RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstrasse 168, D-40598 Düsseldorf (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE). PICHLER, Werner [AT/AT]; Rofanweg 10, A-6250 Kundl (AT). BURG, Birgit [DE/DE]; Dorfstrasse 88, D-46519 Alpen (DE).

(74) Anwalt: WILK, Hans-Christof; Henkel KGaA, TFP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: ENZYME PREPARATION CONTAINING A CORROSION PROTECTING AGENT FOR SILVER

(54) Bezeichnung: SILBERKORROSIONSSCHUTZMITTELHALTIGE ENZYMZUBEREITUNG

(57) Abstract

The development relates to a process for producing in the simplest possible manner an enzyme-containing granulate suitable for inclusion in particulate cleaning agents also containing corrosion protecting agent for silver, e.g. in the form of certain inorganic salts, in which said components, especially the enzyme, have a long shelf life. This has essentially been achieved by preparing a granulate containing enzyme and inorganic and/or organic base material on which a uniform coating layer is applied which contains a silver corrosion inhibitor, selected particularly from the group comprising manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt or cerium salts and/or complexes in which the metals are in one of the oxidation stages II, III, IV, V or VI.

(57) Zusammenfassung

Es solte ein Verfahren entwickelt werden, mit welchem auf möglichst einfachem Wege ein für die Einarbeitung in teilchenförmige Reinigungsmittel geeignetes enzymhaltiges Granulat, das zusätzlich Silberkorrosionsschutzmittel, beispielsweise in Form bestimmter anorganischer Salze enthält, herzustellen, in dem die genannten Komponenten, insbesondere das Enzym, lagerstabil sind. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellen eines Granulats, das in seinem Kern Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial enthält, auf den eine gleichmäßige Umhüllungsschicht aufgebracht ist, die einen Silberkorrosionsinhibitor, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, enthält.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

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

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Österreich | **GA** | Gabon | **MR** | Mauretanien |
| **AU** | Australien | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MW** | Malawi |
| **BB** | Barbados | **GE** | Georgien | **NE** | Niger |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **NL** | Niederlande |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | **NO** | Norwegen |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **NZ** | Neuseeland |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **PL** | Polen |
| **BR** | Brasilien | **IT** | Italien | **PT** | Portugal |
| **BY** | Belarus | **JP** | Japan | **RO** | Rumänien |
| **CA** | Kanada | **KE** | Kenya | **RU** | Russische Föderation |
| **CF** | Zentrale Afrikanische Republik | **KG** | Kirgisistan | **SD** | Sudan |
| **CG** | Kongo | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **SE** | Schweden |
| **CH** | Schweiz | **KR** | Republik Korea | **SI** | Slowenien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KZ** | Kasachstan | **SK** | Slowakei |
| **CM** | Kamerun | **LI** | Liechtenstein | **SN** | Senegal |
| **CN** | China | **LK** | Sri Lanka | **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 |
| **ES** | Spanien | **MG** | Madagaskar | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **FI** | Finnland | **ML** | Mali | **UZ** | Usbekistan |
| **FR** | Frankreich | **MN** | Mongolei | **VN** | Vietnam |

"Silberkorrosionsschutzmittelhaltige Enzymzubereitung"

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, welches einen Silberkorrosionsinhibitor enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Reinigungsmitteln, insbesondere zur maschinellen Geschirreinigung.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Wasch- oder Reinigungsmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offenlegungschrift DT 17 87 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im zu reinigenden Gut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise

...

saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzten, das entstandene Gemisch zu granulieren und gegebenenfalls das Granulat mit filmbildenden Polymeren und Farbstoffen zu umhüllen. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Einsatzbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme desaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch ein derartiges Zuschlagstoffgemisch wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich und auch die Lagerbeständigkeit der Enzyme in den Granulaten ist zufriedenstellend.

Ein insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen weiteres Problem ist die Notwendigkeit, in derartige Mittel Korrosionsinhibitoren für Tafelsilber einzuarbeiten, wenn die Mittel die in neuerer Zeit üblichen Bleich- beziehungsweise Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis enthalten. Silber kann beim Reinigen mit schwefelhaltigen Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Rei-

...

nigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen werden Speisereste und damit unter anderem auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäuren in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Das Problem des Silberanlaufens wird insbesondere dann akut, wenn alternativ zu den schwefelhaltige Substanzen oxidativ "entschärfenden" Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden, in der Regel zusammen mit Bleichaktivatoren, vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzym und Tensid. Unter den bei Einsatz derartig aufgebauter Mittel auftretenden Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide beziehungsweise des Aktivsauerstoffs auch oxidische Beläge auf den Silberoberflächen.

Die Vermeidung der Silberkorrosion, das heißt die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der US-amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel unter anderem Perborat

...

mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern. Die nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 43 25 922.7 beziehungsweise DE 43 15 397.6 beschreiben die Verwendung von Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalzen und/oder -komplexen, in denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, beziehungsweise von Mangan(II)salzen oder -komplexen zur Verhinderung der Silberkorrosion.

Auch wenn die genannten Reinigungsmittel relativ wenig komplex zusammengesetzt sind, ist man dennoch bestrebt, im Rahmen ihrer Herstellung Komponenten einzusetzen, die mehr als einen der oben aufgeführten Wirkstoffe (Builder, Alkaliträger, Bleichsystem, Enzym, Tensid, Silberkorrosionsinhibitor) enthalten.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, welches in der Lage ist, auf möglichst einfachem Wege ein enzymhaltiges Granulat, das zusätzlich Silberkorrosionsschutzmittel, beispielsweise in Form bestimmter anorganischer Salze enthält, herzustellen, in dem die genannten Komponenten, insbesondere das Enzym, lagerstabil sind.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend im Kern Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel, auf den eine gleichmäßige Umhüllungsschicht aufgebracht ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umhüllungsschicht einen insbesondere anorganischen Silberkorrosionsinhibitor enthält. Dabei sind Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Co-

...

balt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, bevorzugt.

Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metalloberfläche, hier Silber, stehen, sei es zum Beispiel eine punktuelle Verfärbung, sei es zum Beispiel ein großflächiges Anlaufen.

Die als bevorzugte Silberkorrosionsinhibitoren zu verwendenden Metallsalze beziehungsweise Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, zum Beispiel Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie zum Beispiel Stearat.

Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der obengenannten Anionen bestehen. Das Zentralatom ist dabei eines der obengenannten Metalle in einer der obengenannten Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzähnig sein können; der Begriff "Ligand" im Sinne der Erfindung ist beispielsweise in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der obengenannten Anionen oder ein oder mehrere Kationen, zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich.

Bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind $MnSO_4$, $V_2O_5$, $V_2O_4$, $VO_2$, $TiOSO_4$, $K_2TiF_6$, $K_2ZrF_6$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, sowie deren Gemische. Bei diesen Metallsalzen beziehungsweise Metallkomplexen handelt es sich um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung eingesetzt werden können. So ist zum Beispiel das aus der $SO_3$-Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch

...

aus fünf- und vierwertigem Vanadium ($V_2O_5$, $VO_2$, $V_2O_4$) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $Ti(SO_4)_2$-Lösung mit Wasser entstehende Titanylsulfat $TiOSO_4$.

Vorzugsweise ist im fertigen Enzymgranulat 40 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% enzymhaltiger Kern und 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% Umhüllungsschicht enthalten. Dabei kann die gesamte Umhüllungsschicht aus dem Silberkorrosionsinhibitor bestehen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Enzymgranulats besteht die Umhüllungsschicht des enzymhaltigen Kerns jedoch aus einem Umhüllungssystem, welches 45 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Silberkorrosionsinhibitor, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für den Silberkorrosionsinhibitor beziehungsweise das anorganische Pigment und bis zu 7 Gew.-% Wasser enthält.

Der enzymhaltige Kern kann unter Einsatz beliebiger, mit dem Enzym verträglicher Trägermaterialien auf jede bekannte Weise hergestellt werden. Bevorzugt wird er zumindest anteilsweise aus Gründen der höheren Enzymstabilität gemäß den einen Extrusionsschritt umfassenden Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beziehungsweise der deutschen Patentanmeldung DE 43 10 506.8 unter Einsatz quellfähiger Stärke, wasserlöslichem organischem Polymer und Getreidemehl hergestellt.

Die Erfindung betrifft somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße von 0,8 mm bis 1,2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen ei-

...

ner äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aus mindestens 50 Gew.-% Silberkorrosionsinhibitor, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% feinteiligem anorganischem Pigment, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% bei Raumtemperatur festem Alkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für den Silberkorrosionsinhibitor beziehungsweise das anorganische Pigment und bis zu 7 Gew.-% Wasser aufbringt. In einer bevorzugten Ausgestaltung dieses Verfahrens geht man so vor, daß man einen durch Extrusion hergestellten Enzymkern mit einem teilchenförmig konfektioniertem zweiten Enzym und gegebenenfalls weiteren teilchenförmig konfektionierten Enzymen unter Agglomerationsbedingungen vermischt, wobei gegebenenfalls ein Bindemittel zum Einsatz kommt, und den Silberkorrosionsinhibitor enthaltenden Überzug anschließend oder gleichzeitig aufbringt, wobei die mittlere Teilchengröße des das erste Enzym enthaltenden Extrudatkerns vorzugsweise das 1,1- bis 3-fache, insbesondere das 1,3- bis 2-fache derjenigen des zweiten oder weiteren teilchenförmig konfektionierten Enzyms beträgt. Diese Variante stützt sich auf das in der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463.4 offenbarte Herstellungsverfahren für Mehrenzymgranulate. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Enzym im Extrudatkern um Protease und bei dem in den separat hergestellten, kleineren Teilchen, welche an das Extrudat agglomerieren, enthaltenen Enzym beziehungsweise bei den Enzymen, falls mehrere verschiedene kleinere Teilchen eingesetzt werden, um Amylase, Lipase, Cellulase und/oder Oxidase.

Die Alkoholkomponente des Überzugssystems ist vorzugsweise ein primärer linearer Alkohol mit 14 bis 22 C-Atomen oder ein Gemisch aus diesen. Zu den genannten Alkoholen gehören insbesondere Myristylakohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und ein- bis dreifach ungesättigte Alkohole entsprechender Kettenlänge, wobei wesentlich ist, daß die genannte Alkoholkomponente des Überzugssystems einen Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist, worunter hier die Temperatur verstanden werden soll, bei der beim Erwärmen 100 % der Alkoholkomponente in flüssiger Form vorliegen. Bei Einsatz von Alkoholgemischen sind auch solche brauchbar, welche geringe Anteile, nor-

...

malerweise unter 15 Gew.-% bezogen auf Alkoholgemisch, an bei Raumtemperatur flüssigen Anteilen enthalten, solange das gesamte Alkoholgemisch bei Raumtemperatur fest erscheint und einen Erstarrungspunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, insbesondere von 50 °C bis 60 °C aufweist. Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der beim Abkühlen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts erwämten Materials eine Verfestigung eintritt. Er kann mit Hilfe eines rotierenden Thermometers nach dem Verfahren der DIN ISO 2207 bestimmt werden.

Geeignete Emulgatoren für die Alkoholkomponente sind Substanzen, welche in der Lage sind, die Alkoholkomponente in Wasser zu emulgieren, so daß eine bei Temperaturen bis zu 95 °C versprühbare Mischung entsteht, und/oder welche es erlauben, das Umhüllungssystem in eine möglichst homogene, bei Temperaturen bis zu 120 °C versprühbare Schmelze zu überführen. Als Anhaltspunkt kann in diesem Zusammenhang dienen, daß Flüssigkeiten mit Viskositäten bis zu etwa 10 000 cPs bei den genannten Temperaturen in der Regel problemlos mittels dafür vorgesehener Vorrichtungen versprüht und auf Enzymgranulate aufgebracht werden können. Zu den Emulgatoren für die Alkoholkomponente des Überzugssystems gehören beispielsweise die Ethoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, wobei deren Umsetzungsprodukte mit durchschnittlich 25 bis 80, insbesondere 30 bis 45 Molequivalenten Ethylenoxid bevorzugt sind. Falls das Umhüllungssystem als wäßrige Dispersion auf das Enzymgranulat aufgebracht wird, sind unter den genannten Verbindungen solche mit Ethoxylierungsgraden von 25 bis 50, das heißt Umsetzungsprodukte mit 25 bis 50 Molequivalenten Ethylenoxid, bevorzugt. Alternativ oder zusätzlich zu den Alkoholethoxylaten können auch ethoxylierte Fettsäuren, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 3 bis 9 beträgt, ethoxylierte Fettsäureamide, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 4 bis 11 beträgt, und/oder Ethoxylierungsprodukte von Hydroxyfettsäureestern mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkoholteil des Esters, beispielsweise Ricinolsäureglycerid, wobei der Ethoxylierungsgrad vorzugsweise 5 bis 80 insbesondere 20 bis 40 beträgt, als Emulgatorkomponente im Überzugssystem eingesetzt werden. Die Fettsäurekomponente der genannten Substanzen besitzt vorzugsweise 12 bis 22 C-Atome. Gewünschtenfalls können die Ethoxygruppen in den genannten Emulgatoren zumindest teilweise durch Propoxygruppen ersetzt sein.

...

Zu den anorganischen Pigmenten, mit denen eventuelle störende Färbungen des Enzymgranulats überdeckt werden können, gehören beispielsweise Calciumcarbonat, Titandioxid, welches in Rutil- oder Anatase-Kristallmodifikation vorliegen kann, Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß (basisches Bleicarbonat), Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Lithopone (Zinksulfid-Bariumsulfat), Kaolin, Kreide und/oder Glimmer. Diese liegen in so feinteiliger Form vor, daß sie in einer Schmelze der organischen Bestandteile des Überzugssystems oder in Wasser dispergiert werden können. Üblicherweise liegt die mittlere Teilchengröße derartiger Pigmente im Bereich von 0,004 µm bis 50 µm. Insbesondere wenn das Pigment beziehungsweise das gesamte Überzugssystem in Form einer wäßrigen Dispersion eingesetzt werden soll, ist es bevorzugt, daß diese Dispersion Dispergiermittel für das Pigment und/oder den Silberkorrosionsinhibitor enthält. Derartige Dispergiermittel können anorganisch, beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, welche auch als Pigmente dienen können, oder organisch, beispielsweise Diethylenglykol oder Dipropylenglykol, sein. Der Einsatz mit Dispergiermitteln oberflächenmodifizierter Pigmente ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird mit Al-, Si-, Zr- oder Polyol-Verbindungen oberflächenmodifiziertes Titandioxidpigment, insbesondere in Rutilform, wie es beispielsweise unter den Handelsnamen Kronos(R) 2132 (Fa. Kronos-Titan) oder Hombitan(R) R 522 (Sachtleben Chemie GmbH) vertrieben wird, eingesetzt. Brauchbar sind auch die Tiona(R) RLL-, AG- bzw. VC-Typen der Fa. Solvay sowie die Bayertitan(R) RD-, R-KB- und AZ-Typen der Fa. Bayer AG.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von Bacillus-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Formulierung von sehr aktiven Proteasen, die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannt sind, angewendet werden, weil deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Rei-

...

nigungsmittel oft Probleme bereitet und erfindungsgemäß die Entstehung unerwünschter Enzymstäube vermieden wird. Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Als Trägermaterialien für das Enzym sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder desaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche

...

Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate enthalten als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um sol-

...

che mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuumeindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt. Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Kneter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu

...

zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 mm bis 1,2 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,0 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit dem Überzugssystem gemäß der Erfindung umhüllt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerhacker verlassenden zylindrischen Partikel vor dem Umhüllen zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer(R) in der Technik verbreitet und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42 °C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Granulat, getrocknet.

Nach oder vorzugsweise während der Trocknung wird das den Silberkorrosionsinhibitor enthaltende Überzugssystem als äußere Umhüllung aufgebracht. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Überzugssystem als wäßrige Lösung beziehungsweise Dispersion, die vorzugsweise 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser und 35 Gew.-% bis 70 Gew.-% des Überzugssystems enthält, wobei im Überzugssystem insbesondere 1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Überzugssystem, Dispergiermittel für den Silberkorrosionsinhibitor und/oder das Pigment enthalten ist, in die Wirbelschicht aus enzymhaltigem Kern eingebracht. Das über die wäßrige Dispersion zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder einer anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt. In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens

...

wird das Überzugssystem, gegebenenfalls unter Kühlung, als erwärmte, bei einer Temperatur von 5 °C bis 45 °C über dem Schmelzpunkt der Alkoholkomponente vorliegende Flüssigkeit auf den enzymhaltigen Kern aufgebracht. Außerdem ist eine Kombination dieser Vorgehensweisen, die darin besteht, einen Teil des Überzugssystems, der dann vorzugsweise allein aus dem Silberkorrosionsinhibitor besteht, in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion und einen zweiten Teil, der dann vorzugsweise die übrigen Komponenten des Überzugssystems umfaßt, in Form einer Schmelze aufzubringen, möglich. Vorzugsweise bringt man, bezogen auf fertiges Granulat, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Überzugssystems als äußere Umhüllungsschicht auf das enzymhaltige Extrudat auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, gleichmäßig umhüllten und staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Reinigungsmittelflotte aus. Beispielsweise ist es möglich, erfindungsgemäße Granulate herzustellen, die 100 % ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C freisetzen.

Das erfindungsgemäße oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Mittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,8 mm bis 1,6 mm auf. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere höchstens 1,4 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,4 mm bis 1,6 mm.

Da sich die Silberkorrosionsinhibitoren wie oben ausgführt insbesondere zur Verhinderung der Silberkorrosion eignen, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind, ist ein

...

weiterer Erfindungsgegenstand ein niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweist, enthaltend Enzym, Silberkorrosionsinhibitor, 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Enzymgranulat enthält, welches im Kern Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel und eine gleichmäßige Umhüllungsschicht aufweist, die einen insbesondere anorganischen Silberkorrosionsinhibitor enthält. Auch dabei sind Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, bevorzugt.

Als wasserlösliche Builderkomponenten in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel 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 beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan(R) CP 5 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, beispielsweise gemäß der deutschen Patentanmeldung P 42 28 786, und Polyaminosäuren wie

...

Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat beziehungsweise vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Bleichmittel auf Sauerstoffbasis in der Regel erst bei erhöhten Temperaturen ihre volle Wirkung entfalten, werden zu ihrer Aktivierung bei ca. 60°C, das heißt der ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der Geschirrspülmaschine, sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren können zum Beispiel Pentaacetylglucose, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und/oder Isatosäureanhydrid dienen, vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $SiO_2$ / $M_2O$ (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 Alkali-

...

träger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht 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.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel in fester Form konfektionierte Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen enthalten, die nicht in Form des erfindungsgemäßen Granulates vorliegen, beispielsweise Proteasen wie BLAP(R), Optimase(R), Opticlean(R), Maxacal(R), Maxapem(R) Esperase(R) und/oder Savinase(R), Amylasen wie Termamyl(R), Amylase-LT(R) und/oder Maxamyl(R), Lipasen wie Lipolase(R) und/oder Lipozym(R), Cellulasen wie Celluzym(R) und/oder KAC(R).

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel und gegebenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-% betragen. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise $C_{12}$-$C_{18}$-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel $C_{12}$-$C_{18}$-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven $C_8$-$C_{14}$-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG(R) 225 und APG(R) 600 der Firma Henkel) und/oder $C_{12}$-$C_{14}$-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem

...

Fettalkohol mit der C-Kettenlänge $C_6$-$C_{14}$ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponetent und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere das erfindungsgemäße Enzymgranulat zu rechnen ist, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln 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 $1\,500 \cdot 10^5$ 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 Herstellung erfindungsgemäßer Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten

...

mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die silberkorrosionsinhibitorhaltigen Enzymgranulate, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Die 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 beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

## Beispiele

Beispiel 1

Ein nach der Fermentation gewonnener Erntebrei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschrieben, mit 75 000 Proteaseeinheiten pro g (PE/g) wurde nach der Entfernung der Fermentationsrückstände durch Dekantieren und Mikrofiltration in einer Ultrafiltrationsanlage aufkonzentriert. Nach der weiteren Aufkonzentrierung mittels Vakuumeindampfung enthielt die wäßrige Enzymsuspension 700 000 PE/g. Dieses Proteasekonzentrat wurde mit Zuschlagstoffen (3,5 Gew.-% Saccharose, 4,5 Gew.-% Cellulose, 3 Gew.-% Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65-0,75, 19 Gew.-% Weizenmehl, 35 Gew.-% Maisstärke und 3 Gew.-% Polyethylenglykol, jeweils bezogen auf entstehendes Gemisch) vermischt, homogenisiert und anschließend in einem Extruder mit Schneidevorrichtung in Granulate überführt. Der Lochdurchmesser der Lochplatte des Extruders betrug 0,9 mm. Das Verhältnis von Länge zu Dicke des Granulatkorns lag bei 1. Nach der Verrundung und Trocknung der Granulate wurden die Partikel mit Teilchengrößen kleiner 0,4 mm und

...

größer 1,6 mm abgesiebt. Die Kornfraktion zwischen 0,4 mm und 1,6 mm wurde in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator des Typs STREA-1 der Fa. Aeromatic in der Wirbelschicht mit einer Lösung von Mangansulfat (240 g in 460 ml Wasser pro kg des Enzymkerns) gecoated. Während des Coatens wurden folgende Betriebsparameter eingestellt:

| | |
|---|---|
| Zulufttemperatur: | 55-58 °C |
| Produkttemperatur: | 36-40 °C |
| Ablufttemperatur: | 32-36 °C |
| Luftmenge: | 70 $m^3/h$ |
| Durchsatzrate an Coating-Lösung: | 9,3 g/min |

Unter diesen Bedingungen verdampfte das Wasser der Mangansulfatlösung von der Granulatoberfläche und wurde mit der Abluft ausgetragen. Das Mangansulfat haftete fest am enzymhaltigen Kern.

Anschließend wurde in der gleichen Apparatur eine Coatingssuspension (285 g pro kg ursprünglichen Enzymkerns) aufgetragen, bestehend aus:

| | |
|---|---|
| Titandioxid | 17 % |
| technischem Stearylalkohol | 19 % |
| Eumulgin(R) RT 40[a)] | 3 % |
| Wasser | 61 % |

a) 40-fach ethoxyliertes Ricinusöl, Hersteller Henkel KGaA

Der Stearylalkohol besaß die folgende C-Kettenverteilung: $C_{16}$ 0 - 5 %, $C_{18}$ 95 - 100 %, $C_{20}$ 0 - 2 %, eine Hydroxylzahl von 203 - 210 und einen Erstarrungsbereich von 55 - 57,5 °C.

Zur Herstellung dieser Coatingssuspension wurde das Wasser auf ca. 70 °C temperiert und mit dem flüssigen Emulgator vermischt. Der in fester Form vorliegende Stearylalkohol wurde in die Wasser/Emulgator-Lösung eingerührt und dabei aufgeschmolzen. Nach Zugabe des Titandioxids lag eine homogene Emulsion vor, in der das Titandioxidpigment gleichmäßig ohne Agglomeratbildung verteilt war. Diese Coatingsuspension wurde bei den oben angegebe-

...

nen Betriebsparametern auf das mit Silberkorrosionsinhibitor umhüllte Enzymextrudat aufgesprüht. Das Wasser der Coatingsuspension verdampfte und wurde mit der Abluft ausgetragen. Nach Aufsprühen der Coatingsuspension waren die $MnSO_4$-modifizierten Enzymextrudate gleichmäßig mit einer weißen Farb- und Schutzschicht umhüllt. Der Fettalkohol bildete auf der Granulatoberfläche einen gleichmäßigen, unporösen Film aus.

Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet. Vor Aufbringen des Mangansulfates aus wäßriger Lösung wurde das Proteaseextrudat mit einem Amylasegranulat (Maxamyl(R) CXT 5000, Hersteller Gist Brocades, mittlere Teilchengröße 306 µm) im Gewichtsverhältnis 1,1 zu 1 vermischt und wie in Beispiel 1 zweistufig gecoated. Im Endprodukt lagen Amylase und Mangansulfat homogen auf der Proteaseextrudat-Oberfläche verteilt vor. Die zweite Coatingschicht schützt die Agglomerate vor dem Zerfall bei mechanischer Beanspruchung und erzeugt eine gleichmäßig weiße Farbgebung.

...

## Patentansprüche

1. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend im Kern Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel, auf den eine gleichmäßige Umhüllungsschicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsschicht einen Silberkorrosionsinhibitor enthält.

2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberkorrosionsinhibitor aus der Gruppe umfassend Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, ausgewählt wird.

3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberkorrosionsinhibitor $MnSO_4$, $V_2O_5$, $V_2O_4$, $VO_2$, $TiOSO_4$, $K_2TiF_6$, $K_2ZrF_6$, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$ und/oder $Ce(NO_3)_3$ ist.

4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 40 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% enzymhaltigen Kern und 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 50 Gew.-% Silberkorrosionsinhibitor-haltige Umhüllungsschicht enthält.

5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsschicht aus einem Umhüllungssystem besteht, welches 45 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Silberkorrosionsinhibitor, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% feinteiliges anorganisches Pigment, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen Alkohols mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für den Silberkorrosionsinhibitor beziehungsweise das anorganische Pigment und bis zu 7 Gew.-% Wasser enthält.

...

6. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase enthält.

7. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in partikelförmige Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer mittleren Korngröße von 0,8 mm bis 1,2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemischs, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aus mindestens 50 Gew.-% Silberkorrosionsinhibitor, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% feinteiligem anorganischem Pigment, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% bei Raumtemperatur festem Alkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 °C bis 65 °C, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Emulgator für den Alkohol, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% Dispergiermittel für den Silberkorrosionsinhibitor beziehungsweise das anorganische Pigment und bis zu 7 Gew.-% Wasser aufbringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man einen durch Extrusion hergestellten Enzymkern mit einem teilchenförmig konfektioniertem zweiten Enzym und gegebenenfalls weiteren teilchenförmig konfektionierten Enzymen unter Agglomerationsbedingungen vermischt und den Silberkorrosionsinhibitor enthaltenden Überzug anschließend oder gleichzeitig aufbringt, wobei die mittlere Teilchengröße des das erste Enzym enthaltenden Extrudatkerns vorzugsweise das 1,1- bis 3-fache, insbesondere das 1,3- bis 2-fache derjenigen des zweiten oder weiteren teilchenförmig konfektionierten Enzyms beträgt.

...

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym im Extrudatkern Protease und das in den separat hergestellten, kleineren Teilchen, welche an das Extrudat agglomerieren, enthaltene Enzym Amylase, Lipase, Cellulase und/oder Oxidase ist.

11. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Reinigungsmittel.

12. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Enzym, Silberkorrosionsinhibitor, 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Enzymgranulat enthält, welches im Kern Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel und eine gleichmäßige Umhüllungsschicht aufweist, die einen Silberkorrosionsinhibitor enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 94/04152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/386 C11D17/00 C11D3/12 C11D3/02 C12N9/98

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 C12N

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<br>A | EP,A,0 415 652 (CLOROX CO) 6 March 1991<br>see page 6, line 14 - line 56; claims;<br>example 6 | 1-4,6,7<br>8-11 |
| X<br>A | EP,A,0 290 223 (CLOROX CO) 9 November 1988<br>see page 5, line 45 - page 6, line 29;<br>claims; example 6 | 1-4,6,7<br>8-11 |
| A | WO,A,92 11347 (HENKEL KGAA) 9 July 1992<br>cited in the application<br>see claims | 1,6-11 |
| A | DE,A,41 28 672 (HENKEL KGAA) 4 March 1993<br>cited in the application<br>see the whole document | 1-3,12 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 7 April 1995 | 26. 04. 95 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Serbetsoglou, A |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,A | WO,A,94 26859 (HENKEL KGAA ) 24 November 1994<br>cited in the application<br>see the whole document | 1-3,6,12 |
| P,A | WO,A,94 26860 (HENKEL KGAA) 24 November 1994<br>cited in the application<br>see claims | 1,6,12 |

Intern ...al Application No
PCT/EP 94/04152

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0415652 | 06-03-91 | US-A- | 5167854 | 01-12-92 |
| | | CA-A- | 2024224 | 02-03-91 |
| | | JP-A- | 3149298 | 25-06-91 |
| | | US-A- | 5254287 | 19-10-93 |
| EP-A-0290223 | 09-11-88 | US-A- | 4863626 | 05-09-89 |
| | | AT-T- | 115998 | 15-01-95 |
| | | DE-D- | 3852520 | 02-02-95 |
| | | JP-A- | 1014299 | 18-01-89 |
| | | US-A- | 5093021 | 03-03-92 |
| | | US-A- | 5225102 | 06-07-93 |
| WO-A-9211347 | 09-07-92 | DE-A- | 4041752 | 25-06-92 |
| | | EP-A- | 0564476 | 13-10-93 |
| DE-A-4128672 | 04-03-93 | WO-A- | 9305135 | 18-03-93 |
| | | EP-A- | 0600969 | 15-06-94 |
| WO-A-9426859 | 24-11-94 | DE-A- | 4315397 | 10-11-94 |
| | | DE-A- | 4325922 | 09-02-95 |
| | | WO-A- | 9426860 | 24-11-94 |
| WO-A-9426860 | 24-11-94 | DE-A- | 4315397 | 10-11-94 |
| | | WO-A- | 9426859 | 24-11-94 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/04152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/386 C11D17/00 C11D3/12 C11D3/02 C12N9/98

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 6 C11D C12N

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<br>A | EP,A,0 415 652 (CLOROX CO) 6.März 1991<br>siehe Seite 6, Zeile 14 - Zeile 56;<br>Ansprüche; Beispiel 6<br>--- | 1-4,6,7<br>8-11 |
| X<br>A | EP,A,0 290 223 (CLOROX CO) 9.November 1988<br>siehe Seite 5, Zeile 45 - Seite 6, Zeile<br>29; Ansprüche; Beispiel 6<br>--- | 1-4,6,7<br>8-11 |
| A | WO,A,92 11347 (HENKEL KGAA) 9.Juli 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>--- | 1,6-11 |
| A | DE,A,41 28 672 (HENKEL KGAA) 4.März 1993<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1-3,12 |
| | -/-- | |

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 zumVerständnis 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

1

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 7.April 1995 | 26. 04. 95 |

| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Serbetsoglou, A |

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/04152

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| P,A | WO,A,94 26859 (HENKEL KGAA ) 24.November 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1-3,6,12 |
| P,A | WO,A,94 26860 (HENKEL KGAA) 24.November 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>----- | 1,6,12 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/04152

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0415652 | 06-03-91 | US-A- | 5167854 | 01-12-92 |
| | | CA-A- | 2024224 | 02-03-91 |
| | | JP-A- | 3149298 | 25-06-91 |
| | | US-A- | 5254287 | 19-10-93 |
| EP-A-0290223 | 09-11-88 | US-A- | 4863626 | 05-09-89 |
| | | AT-T- | 115998 | 15-01-95 |
| | | DE-D- | 3852520 | 02-02-95 |
| | | JP-A- | 1014299 | 18-01-89 |
| | | US-A- | 5093021 | 03-03-92 |
| | | US-A- | 5225102 | 06-07-93 |
| WO-A-9211347 | 09-07-92 | DE-A- | 4041752 | 25-06-92 |
| | | EP-A- | 0564476 | 13-10-93 |
| DE-A-4128672 | 04-03-93 | WO-A- | 9305135 | 18-03-93 |
| | | EP-A- | 0600969 | 15-06-94 |
| WO-A-9426859 | 24-11-94 | DE-A- | 4315397 | 10-11-94 |
| | | DE-A- | 4325922 | 09-02-95 |
| | | WO-A- | 9426860 | 24-11-94 |
| WO-A-9426860 | 24-11-94 | DE-A- | 4315397 | 10-11-94 |
| | | WO-A- | 9426859 | 24-11-94 |