

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 629 692 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94108755.3**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/386**

22 Anmeldetag: **08.06.94**

30 Priorität: **16.06.93 DE 4319908**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

71 Anmelder: **SOLVAY ENZYMES GmbH & Co. KG**
Grosse Drakenburger Strasse 93-97
D-31582 Nienburg/Weser (DE)

72 Erfinder: **Hahn, Wilfried**
Verdener Landstrasse 88
D-31582 Nienburg (DE)
Erfinder: **Herrmann, Hubert**
Celler Strasse 116a
D-31582 Nienburg (DE)
Erfinder: **Kiesser, Torsten, Dr.**
An der Alpheide 49
D-31582 Nienburg (DE)
Erfinder: **Sander, Vera**
Mühlenweg 11
D-30826 Garbsen (DE)

74 Vertreter: **Lauer, Dieter, Dr.**
c/o Solvay Deutschland GmbH
Hans-Böckler-Allee 20
D-30173 Hannover (DE)

54 **Flüssige Enzymzubereitungen.**

57 Beschrieben werden flüssige Enzymzubereitungen, die das Enzym als wäßrige Enzympartikelsuspension, hochdisperse Füllstoffe sowie ein flüssiges Alkylenoxidpolymerisat auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200 enthalten. In den flüssigen Enzymzubereitungen können alle für Waschmittel und Reinigungszwecke üblichen Enzyme, insbesondere alkalische Proteasen enthalten sein. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung dieser flüssigen Enzymzubereitungen sowie deren Verwendung in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben.

EP 0 629 692 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Enzymzubereitungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen.

In zahlreichen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, z. B. zur Reinigung von Textilien oder Geschirr werden Enzyme zur Erhöhung der Waschwirksamkeit eingesetzt. Üblicherweise verwendet man dabei als Enzyme Proteasen, Lipasen, Amylasen oder Cellulasen. Hierbei kann in derartigen Flüssigzusammensetzungen die Enzymstabilität durch die anderen vorhandenen Waschmittelbestandteile stark beeinträchtigt sein. Ein weiteres Problem dieser enzymhaltigen flüssigen Zusammensetzungen ist oft deren Sedimentationsstabilität.

Es besteht weiterhin Bedarf an flüssigen Enzymzubereitungen, welche sich gut in flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen mit einer hohen Enzymstabilität verarbeiten lassen.

Es bestand daher die Aufgabe, flüssige Enzymzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die sedimentationsstabil sind und eine hohe Enzymstabilität besitzen und sich daher gut für die Verwendung in flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen eignen.

Es wurden nun flüssige Enzymzubereitungen gefunden, die die geforderten Eigenschaften zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine flüssige Enzymzubereitung, welche 3 bis 25 Gew.-% einer Enzympartikelsuspension, gegebenenfalls 0,5 bis 30 Gew.-% Wasser, 1 bis 10 Gew.-% eines hochdispersen Füllstoffes und 65 bis 95,5 Gew.-% eines flüssigen Alkylenoxidpolymerisats auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200 enthält.

Als Enzyme können in den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen alle in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen üblichen Enzyme, beispielsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Glucanasen wie Cellulasen, Hemicellulasen, Oxydasen oder Oxygenasen enthalten sein. Die Enzyme können dabei einzeln oder auch als Enzymgemisch, beispielsweise als Protease/Amylase-Gemisch oder Protease/Lipase-Gemisch vorliegen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen Proteasen und/oder Amylasen.

Als Amylase enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen vorteilhaft eine hitzestabile Amylase wie z. B. Optitherm^R.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen Proteasen, insbesondere alkalische Proteasen. Hierbei sind als alkalische Proteasen insbesondere die sogenannten Subtilisine vorteilhaft. Subtilisine sind alkalische Proteasen mit ei-

nem pH-Optimum im alkalischen pH-Bereich und einen essentiellen Serinrest im aktiven Zentrum. In vorteilhafter Weise können dabei besonders auch optimierte Proteasen eingesetzt werden, die verbesserte Eigenschaften wie gesteigerte Waschleistung oder verbesserte Stabilität aufgrund an sich bekannter biotechnologischer Mutagenese besitzen. Proteasen können auf an sich bekannte Weise aus Gram-Positiven Bakterien oder Pilzen gewonnen werden. Bevorzugt sind dabei die aus Bacillus-Stämmen gewonnenen Proteasen, beispielsweise Subtilisine wie Subtilisin BPN', Subtilisin Carlsberg und Proteasen, die aus Bacillus subtilis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus, Bacillus mesentericus oder Bacillus alcalophilus isoliert werden können. Besonders bevorzugt sind Proteasen, die ein pH-Optimum im Bereich von 7 bis 13 haben und die z. B. als Savinase^R, Maxacal^R, Durazym^R, Maxapem^R oder Opticlean^R kommerziell erhältlich sind.

Die für die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen geeigneten Enzyme können auf an sich bekannte Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen, insbesondere aus Bakterien oder Pilzen, gewonnen werden. Die bei der Fermentation erhaltenen Fermenterbrühen werden von unlöslichen Begleitstoffen, z. B. durch Filtration, befreit und anschließend auf an sich bekannte Weise, z. B. durch Membranfiltrationsverfahren oder durch Dünnschichtverdampfung eingeeengt, wodurch man sogenannte Enzymkonzentrate erhält, die üblicherweise das Enzym bzw. Enzymgemisch in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz, enthalten.

In den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen liegen die Enzyme in Form einer sogenannten wässrigen Enzympartikelsuspension (Enzyme slurry) vor. Eine derartige wässrige Enzympartikelsuspension wird erhalten, indem man aus den vorgenannten Enzymkonzentraten auf an sich bekannte Weise z. B. durch Fällungsverfahren, Sprühtrocknung oder Kristallisation die Enzyme präzipitiert und das so erhaltene Präzipitat auf an sich bekannte Weise wieder in Flüssigkeit, z. B. der Mutterlauge oder einer geeigneten Pufferlösung, Salzlösung oder Aminosäurelösung, suspendiert. Geeignete Fällungsverfahren, nach denen sich die Enzyme aus den Enzymkonzentraten präzipitieren lassen, sind z. B. die an sich bekannten Verfahren, nach denen die Enzyme mittels der Zugabe von Salzen, z. B. durch die Zugabe einer konzentrierten Natrium- oder Ammoniumsulfat-Lösung, oder durch die Zugabe eines organischen Lösungsmittels wie z. B. Ethanol, Aceton, Octanol oder Dekanol aus den nach der Fermentation gewonnenen Enzymkonzentraten ausgefällt werden.

Bevorzugt setzt man in den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen als Enzymparti-

kelsuspension eine Enzymkristallsuspension (Enzyme crystal slurry) ein. Diese wird erhalten, indem man dem Enzymkonzentrat auf an sich bekannte Weise eine wäßrige, z. B. 5 bis 20 %ige, Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihalogenuid-Salzes zufügt, gegebenenfalls auf 20 bis 35 °C erwärmt und die Kristallisation des Enzyms abwartet. Vorzugsweise setzt man eine wäßrige 10 %ige Alkalichloridlösung, insbesondere eine 10 %ige Kochsalzlösung, zu.

Bevorzugt verarbeitet man in den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen die Enzymkristallsuspension einer Protease, insbesondere einer alkalischen Protease wie z. B. Opticlean^R und/oder die Enzymkristallsuspension einer hitzestabilen Amylase wie z. B. Optitherm^R.

Als Hauptbestandteil enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen 65 bis 95,5 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-% eines flüssigen Alkylenoxidpolymerisats auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200. Erhalten werden derartige Verbindungen auf an sich bekannte Weise durch die Addition von Alkylenoxid-Einheiten, z. B. Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten, an Ethylendiamin. Je nach Reaktionsführung werden dabei Alkylenoxid-Block- oder Mischpolymerisate erhalten. Sowohl die Alkylen-Block- als auch die Mischpolymerisate auf Basis Ethylendiamin können in den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man die Blockpolymerisate. Selbstverständlich können in den erfindungsgemäßen Enzymzubereitungen auch Alkylenoxidpolymerisate auf der Basis eines anderen Niederalkylendiamins als Ethylendiamin, z. B. auf der Basis von Propylendiamin, verwendet werden.

Die Alkylenoxidpolymerisate werden in den erfindungsgemäßen Enzymzubereitungen in flüssiger Form eingesetzt. Da sich die Fließfähigkeit der Alkylenoxidpolymerisate in Abhängigkeit von der Anzahl der im Polymerisat vorhandenen Alkylenoxid-Einheiten verändert, sollen unter "flüssig" im Sinne der Erfindung sowohl dünnflüssige als auch zähflüssige bis pastenförmige Alkylenoxidpolymerisate verstanden werden.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen ein Ethylenoxid-Propylenoxidpolymerisat auf der Basis von Ethylendiamin. Vorzugsweise sollte dabei das Molekulargewicht dieses Polymerisates im Bereich von 1.500 bis 7.500 liegen. Vorteilhaft sollte dabei der Ethylenoxid-Anteil in einem solchen bevorzugten Polymerisat ca. 40 Gew.-% betragen. Derartige Polymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten als Blockpolymerisate addiert an Ethylendiamin enthalten, sind z. B. unter dem Handelsnamen Synperonic T^R (von der Fa. ICI) kommerziell erhältlich.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen einen hochdispersen Füllstoff in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Als hochdisperse Füllstoffe sind dabei insbesondere hochdisperse anorganische Verbindungen aus der Gruppe Kiesel-säuren, Alumosilikate, Aluminiumoxide und Titan-dioxid geeignet. Derartige hochdisperse Produkte sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Vorzugsweise setzt man hochdisperse Kiesel-säuren wie z. B. die von der Firma Degussa unter dem Handelsnamen Aerosil^R erhältlichen Produkte, z. B. Aerosil 200^R, ein.

In einer bevorzugten Ausgestaltung enthält eine erfindungsgemäße flüssige Enzymzubereitung 3 bis 10 Gew.-% einer Enzymkristallsuspension einer hochalkalischen Protease, 5 bis 10 Gew.-% Wasser, 1 bis 5 Gew.-% Aerosil^R 200 sowie 80 bis 90 Gew.-% Synperonic T304^R. Die Protease-Aktivität einer derartigen erfindungsgemäßen Zubereitung kann dabei 500.000 bis 800.000 DU/g (DU = Delft Units) betragen. 1.000 DU entsprechen dabei einer proteolytischen Aktivität, die bei einem Volumen von 1 ml einer 2 %igen Enzymlösung (w/w) nach Abbau von Casein eine Extinktionsdifferenz (1 cm Lichtweg; 275 nm; Bestimmung gegen Blindproben-test) von 0,400 ergibt.

Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Enzymzubereitungen, bei dem man unter Rühren 3 bis 25 Gew.-% einer Enzympartikelsuspension, gegebenenfalls 0,5 bis 30 Gew.-% Wasser, 1 bis 10 Gew.-% eines hochdispersen Füllstoffes und 65 bis 95,5 Gew.-% eines flüssigen Alkylenoxidpolymerisats auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200 miteinander vermischt, wobei die Gewichtsprozent-Angaben sich auf die fertige Gesamtzubereitung beziehen.

Zweckmäßigerweise wird das Verfahren so durchgeführt, daß man das flüssige Alkylenoxidpolymerisat auf Basis Ethylendiamin in einem Gefäß vorlegt und dann langsam unter intensivem Rühren den hochdispersen Füllstoff zufügt, und dann die entsprechende durch Aufrühren homogenisierte Enzympartikelsuspension unter Rühren zusetzt. Bevorzugt verwendet man dabei ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisat auf der Basis von Ethylendiamin. Vorzugsweise sollte dieses Polymerisat ein Molekulargewicht im Bereich von 1.500 bis 7.500 aufweisen. Beispielsweise kann man hierfür eine unter dem Handelsnamen Synperonic^R kommerziell erhältliche Verbindung, z. B. Synperonic T304^R mit einem Molekulargewicht von ca. 1.650, einsetzen. Mit der Enzympartikelsuspension wird zumeist bereits auch die entsprechende Menge Wasser aufgrund des Wassergehaltes der zugefügten Enzym-partikelsuspension zugegeben. Falls notwendig, kann die entsprechende fehlende Menge Wasser

noch zusätzlich zugefügt werden. Als Enzympartikelsuspension wird vorzugsweise eine Enzymkristallsuspension einer hochalkalischen Protease eingesetzt, deren Enzymaktivität auf an sich bekannte Weise auf 2 Millionen bis 6 Millionen DU/ml aufkonzentriert wurde.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen enthalten. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen in Flüssigwaschmitteln zur Reinigung von Textilien oder in flüssigen Geschirreinigungsmitteln eingesetzt. Außer den flüssigen Enzymzubereitungen können die Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierungen dabei alle an sich im Stand der Technik üblichen Inhaltsstoffe und Hilfsstoffe für die Formulierung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln z. B. Tenside, Gerüststoffe (Builder) sowie gegebenenfalls Bleichmittel oder Bleichmittelvorstufen in an sich gebräuchlichen Mengen enthalten. Zu den Hilfsstoffen gehören z. B. Enzymstabilisatoren, Komplex- und Chelatbildner, Schaumregulatoren und Zusatzstoffe wie Korrosionsinhibitoren, Antielektrostatika, Farbstoffe, Duftstoffe, Bakterizide, Fungizide und Aktivatoren.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen zeigen überraschend gute, für die Verwendung in flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen besonders geeignete Eigenschaften. So haben die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen eine sehr hohe Lagerstabilität, wobei auch über einen längeren Zeitraum die Enzymaktivität der in diesen flüssigen Enzymzubereitungen verarbeiteten Enzyme praktisch unverändert bleibt. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen sehr sedimentationsstabil. Durch ihre niedrige Viskosität sind die erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen leicht dosierbar und damit sehr gut für die Verarbeitung in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1:

Im folgenden wird die Herstellung einer flüssigen Enzymzubereitung, welche als Enzymbestandteil eine hochalkalische Protease enthält, beschrieben.

Die Aktivität der in den flüssigen Enzymzubereitungen verarbeiteten Protease wurde in Delft Units (DU) bestimmt. 1.000 DU entsprechen der proteolytischen Aktivität, die bei einem Volumen

von 1 ml einer 2 %igen Enzymlösung (w/w) nach Abbau von Kasein eine Extinktionsdifferenz (1 cm Lichtweg; 275 nm; Bestimmung gegen Blindprobenest) von 0,400 ergibt.

Auf an sich bekannte Weise wurde ein *Bacillus alcalophilus* (DSM-Nr. 5466) fermentiert. Aus der Fermenterbrühe wurde durch Filtration unter Verwendung von Filterhilfsmitteln und Flockungsmitteln unlösliche Begleitstoffe abgetrennt. Im Filtrat wurde der pH-Wert auf 5,2 eingestellt und durch Ultrafiltration etwa um den Faktor 4 auf eine Protease-Aktivität von ca. 750.000 DU/ml aufkonzentriert. Nach der Ultrafiltration wurde eine 10 %ige Kochsalzlösung zugefügt, auf ca. 30 °C erwärmt und die Kristallisation des Enzyms abgewartet. Man erhielt eine Enzymkristallsuspension, die auf an sich bekannte Weise unter Entfernung der Mutterlauge auf eine Protease-Aktivität von ca. 3,6 Millionen DU/ml aufkonzentriert wurde.

Die Enzymkristallsuspension der hochalkalischen Protease wurde anschließend zu den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen nach folgender Rezeptur verarbeitet:

5 Gew.-% Enzymkristallsuspension

7,0 Gew.-% Wasser (über die Enzymkristallsuspension mit eingebracht)

2,6 Gew.-% Aerosil 200^R (hochdisperse Kieselsäure)

85,4 Gew.-% Synperonic T304^R (flüssiges Ethylenoxid-Propylenoxidpolymerisat auf Basis Ethylendiamin, MW: ca. 1.650).

Die Herstellung zu den erfindungsgemäßen flüssigen Enzymzubereitungen erfolgte, indem man die angegebene Menge an Synperonic T304^R in einem Gefäß vorlegte, zu dem man langsam unter intensiven Rühren die angegebene Menge Aerosil 200^R zufügte. Anschließend wurde die durch Aufrühren zuvor homogenisierte Enzymkristallsuspension unter Rühren zugegeben. Man erhielt eine sedimentationsstabile flüssige Enzymzubereitung der hochalkalischen Protease mit einer Protease-Aktivität von ca. 678.000 DU/g.

Beispiel 2:

Es wurde eine analog Beispiel 1 erhaltene Enzymkristallsuspension einer Protease in gleicher Herstellungsweise nach folgender Rezeptur verarbeitet:

10 Gew.-% Enzymkristallsuspension

7 Gew.-% Wasser (über die Enzymkristallsuspension mit eingebracht)

5,2 Gew.-% Aerosil 200^R

77,8 Gew.-% Synperonic T304^R

Man erhielt eine sedimentationsstabile flüssige Enzymzubereitung mit einer Protease-Aktivität von ca. 960.000 DU/g.

Beispiel 3:

Wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben, wurde nach folgender Rezeptur eine flüssige Enzymzubereitung einer Protease hergestellt:

25 Gew.-% Enzymkristallsuspension

7,4 Gew.-% Wasser (über die Enzymkristallsuspension mit eingebracht)

2,6 Gew.-% Aerosil 200^R

65 Gew.-% Synperonic T 304^R

Man erhielt eine sedimentationsstabile flüssige Enzymzubereitung mit einer Protease-Aktivität von ca 1,8 Mio. DU/g.

Patentansprüche

1. Flüssige Enzymzubereitung, enthaltend 3 bis 25 Gew.-% einer Enzympartikelsuspension, gegebenenfalls 0,5 bis 30 Gew.-% Wasser, 1 bis 10 Gew.-% eines hochdispersen Füllstoffes und 65 bis 95,5 Gew.-% eines flüssigen Alkylenoxidpolymerisats auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200. 20
2. Flüssige Enzymzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkylenoxidpolymerisat ein Ethylenoxid-Propylenoxidpolymerisat auf Basis Ethylendiamin enthält. 25
3. Flüssige Enzymzubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Ethylenoxid-Propylenoxidpolymerisat auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1.500 bis 7.500 enthält. 30
4. Flüssige Enzymzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Enzympartikelsuspension einer Protease, Amylase, Lipase, Oxydase, Oxygenase, Cellulase, Hemicellulase oder derer Gemische enthält. 40
5. Flüssige Enzymzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Enzympartikelsuspension einer Protease enthält. 45
6. Flüssige Enzymzubereitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Enzympartikelsuspension einer Amylase enthält. 50
7. Flüssige Enzymzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzympartikelsuspension eine Enzymkristallsuspension ist. 55
8. Flüssige Enzymzubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß der hochdisperse Füllstoff eine hochdisperse Kieselsäure ist.

9. Verwendung der flüssigen Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel. 5
10. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssige Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält. 10
11. Verfahren zur Herstellung flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Enzymzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeitet. 15
12. Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Enzymzubereitung, bei dem man unter Rühren 3 bis 25 Gew.-% einer Enzympartikelsuspension, gegebenenfalls 0,5 bis 30 Gew.-% Wasser, 1 bis 10 Gew.-% eines hochdispersen Füllstoffes und 65 bis 95,5 Gew.-% eines flüssigen Alkylenoxidpolymerisats auf Basis Ethylendiamin mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.200 miteinander vermischt. 25



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 8755

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9215, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-120579 & JP-A-4 065 494 (KAO CORP) 2. März 1992 * Zusammenfassung * ---	1,4,9-11	C11D3/386
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9224, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-197681 NOVO-NORDISK AS 'Liq. detergent compsns. - comprising slurries of crystalline enzymes, esp. proteases' * Zusammenfassung * & RESEARCH DISCLOSURE Bd. 337, Nr. 091, 10. Mai 1992, EMSWORTH, GB ---	1,4-12	
A	DD-A-286 181 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) * Anspruch 1 * -----	1,2,4-6, 9,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. September 1994	Prüfer Grittern, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	