



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 138 754 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.10.2001 Patentblatt 2001/40**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39, C11D 3/395**

(21) Anmeldenummer: **01115441.6**

(22) Anmeldetag: **21.11.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **29.11.1996 DE 19649375**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
**97951944.4 / 0 944 707**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Nitsch, Christian, Dr.  
40591 Düsseldorf (DE)**  
• **Jeschke, Rainer, Dr.  
40595 Düsseldorf (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 27 - 06 - 2001 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Acetonitril-Derivate als Bleichaktivatoren in Reinigungsmitteln**

(57) Die Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei der insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz von Verbindungen der Formel  $R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-$ , in

denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X ein ladungsausgleichendes Anion ist. Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr enthalten etwa 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines derartigen bleichverstärkenden Wirkstoffs.

EP 1 138 754 A1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Acetonitril-Derivate als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an Geschirr sowie Reinigungsmittel für Geschirr, die derartige Aktivatoren enthalten.

**[0002]** Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

**[0003]** Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

**[0004]** Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

**[0005]** Ein insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen weiteres Problem ist die Notwendigkeit, in derartige Mittel Korrosionsinhibitoren für Tafelsilber einzuarbeiten, insbesondere 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 beziehungsweise dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung 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.

**[0006]** Das Problem des Silberanlaufens wird insbesondere dann akut, wenn alternativ zu den schwefelhaltigen Substanzen oxidativ "entschärfenden" Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt werden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

**[0007]** Derartige Aktivsauerstoff-Bleichmittel 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 (Kombination aus Bleichmittel und Bleichaktivator), Enzym und Tensid. Unter den bei Einsatz derartig aufgebauter Mittel auftretenden Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber in der Regel nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide beziehungsweise des Aktivsauerstoffs auch oxidische Beläge auf den Silberoberflächen.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 55 °C, zum Ziel.

**[0009]** Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Acetonitril-Derivate, die einen quaternären Stickstoffsubstituenten tragen, eine deutliche bleichverstärkende Wirkung bei Einsatz zusammen mit peroxidischen Bleichmitteln gegenüber gefärbten Anschmutzungen haben, die sich an Geschirr, wie Tassen, Tellern oder Besteckteilen, befinden.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine

Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr.

**[0011]** Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind.

**[0012]** Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I, in denen R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe, ist.

**[0013]** Zu den Anionen X<sup>-</sup> gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel I, in denen X<sup>-</sup> Methosulfat ist.

**[0014]** Ein Acetonitril-Derivat gemäß Formel I wird vorzugsweise in Reinigungslösungen für Geschirr zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen verwendet. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der Geschirroberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

**[0015]** Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine oben beschriebene Verbindung gemäß Formel I enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Einsatz einer derartigen Verbindung.

**[0016]** Die erfindungsgemäße Verwendung als Bleichaktivator besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten Geschirroberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Acetonitril-Derivats zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für Geschirr, welches das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder

als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

**[0017]** Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichaktivierendem Acetonitril-Derivat hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

**[0018]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel für Geschirr, welches 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Acetonitril-Derivats gemäß Formel I neben üblichen, mit der Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält. Der Bleichaktivator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichaktivator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche bleichverstärkende Wirkstoffe sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0020]** Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

**[0021]** Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I, insbesondere in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das

heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere von 9 bis 11 auf.

**[0022]** Als wasserlösliche Builderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Buildersubstanzen in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatrium-dihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexameta-phosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 55 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die niederalkalischen erfindungsgemäßen Mittel 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® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärken, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und 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 zumindest anteilig auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

**[0023]** Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmonobeziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat sowie Alkalipersulfate,-persilikate und -percitate in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum

Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

**[0024]** Zusätzlich zu den oben bleichaktivierenden Acetonitril-Derivaten gemäß Formel I können bekannte konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucosylacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige konventionelle Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

**[0025]** Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bezie-

hungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Bleichkatalysatorkomplexen gehören Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, beispielsweise  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und/oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .

**[0026]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird jedoch 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 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat.

**[0027]** In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

**[0028]** Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 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  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$  stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

**[0029]** Gewünschtenfalls können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für die Reinigung von Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl-, aminoalkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Cobalt-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen. Der Gehalt an Silberkorrosionsinhibitoren in erfindungsgemäßen Mitteln liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

So können die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/19445 bekannten Mangan(III)- oder Mangan(IV)-Komplexe, das in der internationalen Patentanmeldung WO 94/07981 als Silberschutzmittel offenbarte Cystein, das in der deutschen Patentanmeldung DE 195 18 693 als mit silberkorrosionsinhibierender Wirkung allein oder insbesondere in Kombination mit Iso-cyanursäure beschriebene Cystin, und/oder die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 25 922 beziehungsweise DE 43 15 397 beschriebenen 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, und dort genannte Mangan(II)salze oder -komplexe zur Verhinderung der Silberkorrosion in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

**[0030]** Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect® OxP und/oder Durazym®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

**[0031]** Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere 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 zum Beispiel Parfüm-öle.

**[0032]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derar-

tige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

**[0033]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

**[0034]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

**[0035]** Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

**[0036]** Die erfindungsgemäßen Mittel 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 Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichaktivator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

**[0037]** 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 Preßdrücken 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 Biegefestigkeiten 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.

**[0038]** Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel 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 Mi-

schungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

**[0039]** Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

**[0040]** Ein maschinelles 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 völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das ladungsausgleichende Anion X<sup>-</sup> aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat und den Anionen von Carbonsäuren, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, ausgewählt wird.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

5. Mittel zur Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

6. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I, insbesondere in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält.

7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbon-säuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder -komplexe, insbesondere in Mengen von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, anwesend sind.

10. Mittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Cobalt-, Eisen-, Kupfer- oder Ruthenium-Amminkomplexe, insbesondere [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> und/oder [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, anwesend sind.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 5441

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15. Februar 1989 (1989-02-15) * Ansprüche 1-3 * * Beispiele 1A,1B; Tabelle 1 * * Seite 11, Zeile 17 - Zeile 25 * * Seite 16, Zeile 4 - Zeile 5 * ---	1-5,7	C11D3/39 C11D3/395
X	EP 0 458 396 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 27. November 1991 (1991-11-27) * Ansprüche 1-14 * * Seite 7, Zeile 33 - Zeile 50 * * Seite 8, Zeile 49 - Zeile 55 * * Seite 9, Zeile 7 - Zeile 11 * ---	1-7	
P,X	EP 0 790 244 A (HOECHST AG) 20. August 1997 (1997-08-20) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 52 * * Seite 4, Zeile 50 - Zeile 51 * * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 2 * * Seite 7, Zeile 25 - Zeile 30 * ---	1-7	
X	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 8. Januar 1992 (1992-01-08) * Ansprüche 1-14 * * Seite 8, Zeile 2 - Seite 9, Zeile 25 * ---	1,3-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5. März 1990 (1990-03-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 80022c, Seite 153; XP000152928 * Zusammenfassung * & JP 01 198700 A (KOKAI TOKKYO KOHO) 10. August 1989 (1989-08-10) --- -/--	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. August 2001</b>	Prüfer <b>Richards, M</b>
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 anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503.03.B2 (F04003)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 5441

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
D,P, A	WO 96 40661 A (CLOROX CO) 19. Dezember 1996 (1996-12-19) * Seite 7, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 10 * ---	1-7	
A	WO 96 23861 A (PROCTER & GAMBLE) 8. August 1996 (1996-08-08) * Beispiel 7C * * Anspruch 1 * -----	5-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 8. August 2001	Prüfer Richards, M
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 anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5441

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0303520 A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989
		JP 2017160 A	22-01-1990
		JP 2538646 B	25-09-1996
		JP 1045499 A	17-02-1989
		JP 1953305 C	28-07-1995
		JP 6078555 B	05-10-1994
		JP 1069697 A	15-03-1989
		JP 1963530 C	25-08-1995
		JP 6089358 B	09-11-1994
		JP 1068347 A	14-03-1989
		JP 1905935 C	24-02-1995
		JP 6029230 B	20-04-1994
		AU 617686 B	05-12-1991
		AU 2092088 A	16-02-1989
		DE 3889165 D	26-05-1994
		DE 3889165 T	04-08-1994
		DK 451488 A	15-02-1989
		ES 2063040 T	01-01-1995
		KR 9105027 B	22-07-1991
		NO 883581 A, B,	15-02-1989
		NZ 225815 A	26-04-1991
		NZ 233651 A	26-04-1991
		US 4915863 A	10-04-1990
US 4978770 A	18-12-1990		
CN 1022929 B	01-12-1993		
EP 0458396 A	27-11-1991	AU 634393 B	18-02-1993
		AU 7724591 A	28-11-1991
		BR 9102095 A	24-12-1991
		CA 2042981 A	25-11-1991
		JP 2101050 C	22-10-1996
		JP 4228000 A	18-08-1992
		JP 7062155 B	05-07-1995
		NO 911979 A	25-11-1991
		US 5236616 A	17-08-1993
		ZA 9103959 A	27-01-1993
EP 0790244 A	20-08-1997	DE 19605526 A	21-08-1997
		BR 9700984 A	01-09-1998
		JP 9316063 A	09-12-1997
EP 0464880 A	08-01-1992	AU 635842 B	01-04-1993
		AU 7731991 A	05-12-1991
		BR 9102223 A	07-01-1992
		CA 2043210 A	01-12-1991
		DE 69105836 D	26-01-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5441

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0464880 A		IN 172906 A	01-01-1994
		JP 4253947 A	09-09-1992
		JP 8032672 B	29-03-1996
		KR 9502601 B	23-03-1995
		NO 912036 A	02-12-1991
		US 5281361 A	25-01-1994
		ZA 9104149 A	27-01-1993
JP 01198700 A	10-08-1989	JP 2551962 B	06-11-1996
WO 9640661 A	19-12-1996	US 5739327 A	14-04-1998
		AU 707578 B	15-07-1999
		AU 5972796 A	30-12-1996
		BR 9606441 A	30-09-1997
		CA 2196902 A	19-12-1996
		CN 1158125 A	27-08-1997
		CZ 9700622 A	16-07-1997
		EP 0775127 A	28-05-1997
		HU 9800642 A	28-07-1998
		JP 10503783 T	07-04-1998
		PL 318529 A	23-06-1997
		TR 961059 A	21-12-1996
		US 5877315 A	02-03-1999
		US 5959104 A	28-09-1999
		US 5958289 A	28-09-1999
		US 6017464 A	25-01-2000
		US 6183665 B	06-02-2001
		US 6046150 A	04-04-2000
		US 6235218 B	22-05-2001
US 5741437 A	21-04-1998		
US 5888419 A	30-03-1999		
US 6010994 A	04-01-2000		
US 5792218 A	11-08-1998		
US 5814242 A	29-09-1998		
WO 9623861 A	08-08-1996	AU 711747 B	21-10-1999
		AU 4967496 A	21-08-1996
		BR 9607127 A	04-11-1997
		CA 2211717 A	08-08-1996
		EP 0807160 A	19-11-1997
		JP 10513215 T	15-12-1998
		US 5968881 A	19-10-1999
		US 5798326 A	25-08-1998

EPO FORM P/0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82