

(19)



(11)

EP 1 876 285 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.01.2008 Patentblatt 2008/02

(51) Int Cl.:
D06L 1/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06013948.2**

(22) Anmeldetag: **05.07.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **DyStar Textilfarben GmbH & Co.
Deutschland KG
65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weiler, Peter
82538 Geretsried (DE)**

• **Seidl, Bernhard
83052 Bruckmühl (DE)**
• **Knauer, Bettina
82538 Geretsried/Gelting (DE)**

(74) Vertreter: **Muley, Ralf et al
DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG
Patent- und Lizenzen
Industriepark Hoechst
Gebäude B 598
65926 Frankfurt (DE)**

(54) **Kombinierte Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien**

(57) Es wird die Verwendung eines sauren wäßrigen Mediums zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien beschrieben, wobei das saure wäßrige Medium eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt. Ferner wird ein

Verfahren zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien beschrieben, bei dem man das saure wäßrige Medium auf das Textilfasermaterial einwirken läßt.

EP 1 876 285 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines sauren wäßrigen Mediums, das eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt, zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien und ein Verfahren zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien, bei dem man das saure wäßrige Medium auf das Textilfasermaterial einwirken läßt.

[0002] Textilfasern werden im Laufe des Verarbeitungsprozesses mit Schlichten versehen, um die maschinentechnische Verarbeitbarkeit der Textilfasern zu verbessern. Als Schlichten können verschiedene Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Polyacrylate oder Cellulosederivate, wobei auch aus ökologischen Gründen für Schlichten häufig Stärke zum Einsatz kommt. Bei der Stärke kann es sich beispielsweise um Kartoffel-, Mais- oder Reisstärke handeln.

[0003] Vor der weiteren Ausrüstung, beispielsweise dem Färben, ist es vorteilhaft die Textilfasern zu entschlichten und zu entmineralisieren. Die Entschlichtung wurde früher mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt, wobei die Fasern jedoch in der Regel eine Schädigung erfahren haben, so daß sich die enzymatische Entschlichtung mit Amylasen industriell durchgesetzt hat. Amylasen sind zu der Gruppe der Hydrolasen gehörende Enzyme, die Stärke entweder direkt oder über Dextrine zu Maltose oder Glucose abbauen und in den Verdauungsdrüsen von Menschen und Tieren, in Getreide, Malz, Bakterien und Pilzen vorkommen. Es wird zwischen α -, β - und γ -Amylasen unterschieden, wobei α - und β -Amylasen 1,4-glykosidische Bindungen spalten, während γ -Amylasen auch 1,6-glykosidische Bindungen unter Freisetzung von Glukose zu spalten imstande sind. Industrielle Verwendung finden Amylasen als Additive in Waschmitteln, bei der Herstellung von Bier, Ethanol, Süßwaren und Stärkesirup, bei der Sieb- und Filzreinigung von Papiermaschinen und der oben erläuterten Entschlichtung. Amylasen sind üblicherweise im stark sauren Milieu (pH < 5) nicht stabil und nur in einem pH-Bereich von etwa 6 - 9 aktiv, so daß die Entschlichtung von Textilfasern bislang in diesem pH-Bereich von etwa 6 - 9 erfolgte.

[0004] Bei der Entmineralisierung von Textilfasern sind vor allem Erdalkalimetallionen und Schwermetallionen zu entfernen, wozu übliche Komplexbildner wie beispielsweise solche auf der Basis von Carbonsäuren, Phosphonaten oder Phosphaten eingesetzt werden. Diese Komplexbildner sind hingegen nur im sauren pH-Milieu wirksam, so daß die Entmineralisierung in einem sauren Milieu erfolgen muß. Als Folge dessen wurde die Entmineralisierung und die Entschlichtung von Textilfasern bislang in zwei getrennten Schritten durchgeführt. Da die Entschlichtung mit einer Änderung des pH-Wertes einhergeht und die im Stand der Technik zur Entschlichtung eingesetzten Enzyme einen engen pH-Aktivitätsbereich in der Nähe des Neutralpunktes von pH = 7 aufweisen, war es bislang darüber hinaus erforderlich, bei der Entschlichtung größere Mengen Puffer zuzusetzen.

[0005] Neuerliche Forschungsarbeiten haben nun auch säurestabile α -Amylasen hervorgebracht, die bei einem pH-Wert unterhalb von 6 noch stabil und aktiv sind. So beschreibt die US 6 100 073 die Herstellung, Gewinnung und Reinigung einer säure- und thermostabilen α -Amylase aus *Sulfolobus acidocaldarius*. Seror und Antranikian beschreiben in "Novel thermoactive glucoamylases from the thermoacidophilic Archaea *Thermoplasma acidophilum*, *Picrophilus torridus* und *Picrophilus oshimae*", Antonie van Leeuwenhoek, Bd. 81, Nr. 1-4, 2002, S. 73 - 83 (11) die Herstellung, Gewinnung und Reinigung von thermoacidophilen α -Amylasen aus *Thermoplasma acidophilum*, *Picrophilus torridus* und *Picrophilus oshimae*. Schwermann et al. beschreiben in Eur. J Biochem. 1994, 981 - 991 eine thermoacidophile α -Amylase aus *Alicyclobacillus acidocaldarius*. Ng, T.K. und Kenealy, W.R. (1986) offenbaren in "Industrial applications of thermostable enzymes", "Thermophiles, general, molecular and applied microbiology" (Brock, T.D., ed.), S. 197 - 215, John Wiley & Sons, New York, die Herstellung und Gewinnung von fungalen α -Amylasen aus *Aspergillus niger* und *Aspergillus oryzae*. Die WO 2005/118800 A1 offenbart eine säurestabile α -Amylase aus *Aspergillus kawachi*.

[0006] Der zweistufige Prozeß der Entmineralisierung und Entschlichtung und der Einsatz großer Mengen an Puffer zur Aufrechterhaltung des pH-Aktivitätsbereichs der Amylasen bei der Entschlichtung ist insgesamt sehr energie-, ressourcen- und zeitaufwendig, erfordert den Einsatz von zwei getrennten Flotten und große Mengen Wasser, was wiederum mit entsprechenden Abwassermengen verbunden ist, die zeit- und kostenaufwendig entsorgt werden müssen.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Zusammensetzung zur vereinfachten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien ohne die Nachteile des Standes der Technik zu verwenden und ein vereinfachtes Verfahren zur Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien bereitzustellen.

[0008] Diese Aufgabe wird durch Verwendung eines sauren wäßrigen Mediums zur kombinierten, d.h. einstufigen Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien gelöst, wobei das saure wäßrige Medium eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt. Weiter wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien gelöst, bei dem man ein saures wäßriges Medium auf das Textilfasermaterial einwirken läßt, wobei das saure wäßrige Medium eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt.

[0009] Überraschenderweise können säurestabile Amylasen in einem wäßrigen Medium zusammen mit Komplexbildnern zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung eingesetzt werden. Insbesondere war es überraschend, daß bei kombinierter, d.h. in einem Schritt durchgeführter Entmineralisierung und Entschlichtung in einem sauren wäßrigen Medium unter Verwendung von säurestabilen Amylasen und Komplexbildnern ein gleich hoher Entschlich-

tungsgrad erreicht werden konnte wie bei dem herkömmlichen zweistufigen Prozeß der Entmineralisierung und Entschlichtung. Ferner war es überraschend, daß der Weißgrad der Textilfasermaterialien nach dem im Anschluß an das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführten Bleichprozeß gegenüber dem zweistufigen Prozeß des Standes der Technik erhöht ist.

[0010] Die erfindungsgemäße Verwendung des sauren wäßrigen Mediums und das erfindungsgemäße Verfahren zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien zeichnen sich durch einen hohen Entschlichtungsgrad der Textilfasermaterialien nach der Behandlung aus, der dem Entschlichtungsgrad des zweistufigen Prozesses des Standes der Technik vergleichbar ist und die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren weisen darüber hinaus den Vorteil auf, daß ein zweiter energie-, ressourcen- und zeitaufwendiger Schritt eingespart wird. Zudem ist der Weißgrad der Textilfasermaterialien nach dem Bleichen gegenüber dem zweistufigen Prozeß des Standes der Technik erhöht, was wiederum den Vorteil mit sich bringt, daß weiße Textilfasermaterialien nicht nochmals nachgebleicht werden müssen und die Färbung, insbesondere die Färbung heller Farben besonders gut gelingt.

[0011] Unter säurestabilen oder säurebeständigen Amylasen werden im Sinne der Erfindung Amylasen verstanden, die in einem wäßrigen Medium bei einem pH-Wert von etwa 0 - 6, bevorzugt 1 - 5, besonders bevorzugt 1,5 - 4,8 stabil sind, d.h. sich innerhalb der Dauer der erfindungsgemäßen Verwendung bzw. der Dauer des erfindungsgemäßen Verfahrens von etwa 1 Minute bis 48 Stunden in dem wäßrigen Medium nicht signifikant zersetzen, so daß die Aktivität nicht unterhalb von 50%, bevorzugt nicht unterhalb von 75%, besonders bevorzugt nicht unterhalb von 90% der anfänglichen Aktivität bei demselben pH-Wert absinkt.

[0012] Während der erfindungsgemäßen Verwendung und dem erfindungsgemäßen Verfahren steigt der pH-Wert des auf das Textilfasermaterial einwirkenden sauren wäßrigen Mediums an. Man nimmt an, daß dies auf die Komplexierung der Erdalkalimetallionen und der Schwermetallionen zurückzuführen ist, bei der an die Metallionen gebundene Hydroxide freigesetzt werden. Die Entmineralisierung findet bei der erfindungsgemäßen Verwendung und dem erfindungsgemäßen Verfahren vornehmlich im anfänglichen tiefen pH-Bereich und die enzymatische Entschlichtung vornehmlich im später höheren, aber immer noch sauren pH-Bereich statt. Dies hängt damit zusammen, daß die säurebeständigen Amylasen im anfänglich besonders niedrigen pH-Bereich in der Regel noch nicht ausreichend aktiv sind, um die Entschlichtung signifikant voranzutreiben. Die Amylasen müssen daher in dem anfänglichen tiefen pH-Bereich, in dem die Komplexierung besonders effektiv abläuft, stabil sein, wobei sie ihre Aktivität bereits zum Teil entfalten können, und im später höheren, aber immer noch sauren pH-Bereich müssen die Amylasen eine ausreichende Aktivität entfalten, um innerhalb der Einwirkzeit für die Entschlichtung zu sorgen. Die Entmineralisierung und die Entschlichtung laufen daher bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines sauren wäßrigen Mediums durch die Änderung des pH-Wertes gesteuert in einem Verfahrensschritt, d. h. einstufig ab. Die Entmineralisierung und die Entschlichtung finden so gemeinsam, aber in der Regel zeitlich versetzt statt, wobei sich die Aktivitätsprofile der Komplexbildner und der Amylasen mehr oder weniger überschneiden können, d.h. die Maxima der Aktivitätsprofile werden nacheinander erreicht, die Aktivität der Amylasen kann jedoch bereits im Bereich der abklingenden Aktivitätskurve der Komplexbildner ansteigen, so daß in einem Übergangs-pH-Bereich die Entmineralisierung und die Entschlichtung mit Geschwindigkeiten unterhalb des Maximums mehr oder weniger parallel ablaufen.

[0013] Das saure wäßrige Medium wird erfindungsgemäß bei einem pH-Wert von 0 - 2,5, bevorzugt 1 - 2, besonders bevorzugt 1,5 - 1,9 auf das Textilfasermaterial aufgebracht, beispielsweise wird das Textilfasermaterial in dem sauren wäßrigen Medium getränkt. Nach dem Abquetschen verbleibt ein Teil des sauren wäßrigen Mediums auf dem Textilfasermaterial und wirkt auf dieses ein. Dabei stellt sich in der Regel ein pH-Wert von 2,5 - 6, bevorzugt 3 - 5, besonders bevorzugt 3,5 - 4,8 ein. Das erfindungsgemäß verwendete, saure wäßrige Medium weist daher insgesamt über die Einwirkzeit einen pH-Wert von etwa 0 - 6 auf. Vorzugsweise liegt dieser pH-Wert des sauren wäßrigen Mediums über die gesamte Einwirkzeit im Bereich von 1 - 5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 - 4,8.

[0014] Als säurestabile Amylasen können säurestabile natürliche Amylasen aus den Verdauungsdrüsen von Menschen und Tieren, aus Getreide, Malz, Bakterien, Pilzen oder durch mikrobiologische Verfahren gewonnene oder hergestellte säurestabile Amylasen eingesetzt werden. Bevorzugt werden bakterielle oder fungale, d.h. aus Pilzen stammende Amylasen eingesetzt, insbesondere α - und β -Amylasen, wobei je nach Einsatzzweck auch Mischungen mehrerer Amylasen mit Vorteil zum Einsatz kommen können, beispielsweise wenn die Schichten uneinheitlich zusammengesetzt sind oder um synergistische Effekte der Amylasen zu nutzen.

[0015] Besonders bevorzugt werden bakterielle Amylasen, insbesondere bakterielle α -Amylasen aus den Bakterienstämmen *Bacillus licheniformis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Alicyclobacillus acidocaldarius*, *Thermoplasma acidophilum*, *Picrophilus torridus* oder *Picrophilus oshimae* und fungale Amylasen, insbesondere fungale α -Amylasen aus *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus kawachi* oder *Aspergillus sp.* oder eine Mischung aus mehreren dieser Amylasen verwendet und bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Auch Mischungen aus bakteriellen und fungalen Amylasen können zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt werden säurestabile bakterielle α -Amylasen aus *Alicyclobacillus acidocaldarius* und säurestabile fungale α -Amylasen aus *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae* und *Aspergillus sp.* verwendet.

[0016] Unter Komplexbildnern werden alle chemischen Verbindungen verstanden, die Metallionen unter Ausbildung von Komplexen binden können. Als Komplexbildner, die das erfindungsgemäß verwendete saure wäßrige Medium umfaßt, sind alle anorganischen und organischen Komplexbildner geeignet, die Erdalkalimetallionen und/oder Schwermetallionen im wäßrigen Milieu zu binden vermögen. Unter einem wäßrigen Medium oder Milieu im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein flüssiges Medium verstanden, das mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und noch weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Wasser enthält.

[0017] Als Komplexbildner sind insbesondere Verbindungen geeignet, die Erdalkalimetallionen und Schwermetallionen unter Ausbildung von cyclischen Komplexen binden (Chelatbildner). Hierbei kommen di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- und multi-funktionelle Verbindungen in Betracht, bei denen jeweils zwei mit freien Elektronenpaaren ausgestattete Funktionalitäten in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Position angeordnet sind. 1,2-Difunktionelle Verbindungen bilden bei der Komplexbildung bzw. Chelatierung 5-Ringe, wohingegen 1,3-difunktionelle Verbindungen 6-Ringe und 1,4-difunktionelle Verbindungen 7-Ringe ausbilden. Beispielsweise sind Verbindungen geeignet, die 1,2- und 1,3-Diamino-, 1,2- und 1,3-Dicarbonyl-, 1,2- und 1,3-Dihydroxy-, 1,2- und 1,3-Hydroxycarbonyl-, 1,2- und 1,3-Hydroxyamino- sowie 1,2- und 1,3-Aminocarbonylgruppen enthalten. Ferner können auch selbst bereits cyclische Verbindungen wie Bipyrrrole, Bipyrrrolidine, Bipyridine und ähnliche Chelatbildner eingesetzt werden.

[0018] Bevorzugte Komplexbildner sind Aminocarbonsäuren, Phosphonate und Polyacrylsäuren sowie deren Copolymere, beispielsweise Copolymere mit Maleinsäure, oder Mischungen daraus. Besonders bevorzugt sind unter den Aminocarbonsäuren Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Methylglycindiessigsäure und modifizierte anionische Polyamine und unter den Phosphonaten sind 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) und deren Salze, Amino-tris(methylenphosphonsäure) (ATMP) und deren Salze, Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und deren Salze, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und deren Salze, Hydroxyethyl-amino-di(methylenphosphonsäure) (HEMPA) und deren Salze, Hexamethyldiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und deren Salze sowie Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und deren Salze besonders bevorzugt.

[0019] Um das wäßrige saure Medium im Hinblick auf den verwendeten Komplexbildner und die eingesetzte säurestabile Amylase zu optimieren, kann das Medium zusätzlich Lösungsvermittler, Netzmittel, oberflächenaktive Substanzen und/oder organische Lösungsmittel enthalten. Beispielsweise können Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Ethylen-Propylen-Glykole und Alkoholpolyglykoether, insbesondere Fettalkoholpolyglykoether sowie handelsübliche Tenside und Detergentien zugesetzt werden. Bevorzugt kommen erfindungsgemäß Alkoholpolyglykoether zum Einsatz, worin der gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkoholrest 6 bis 20, besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, beispielsweise Alkoholpolyglykoether von Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Mischungen von C₁₂₋₁₈-Alkoholen. Der Glykoetherrest der Alkoholpolyglykoether ist bevorzugt aus Ethylenglykolen und/oder Propylenglykolen aufgebaut.

[0020] Besonders bevorzugt werden Alkoholpolyglykoether der Formel $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_p\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_q\text{-OH}$ einzeln oder als Mischungen eingesetzt, worin m 12, 13, 14, 15, 16, 17 oder 18 ist und p und q unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 sein können. Bevorzugt sind p und q nicht beide 0. Besonders bevorzugt ist die Summe aus p und q 4 bis 16, insbesondere 6 bis 14. Beispiele für besonders bevorzugte Alkoholpolyglykoether sind $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_2\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_2\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_2\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_3\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_3\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_4\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_5\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_6\text{-OH}$, $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_8\text{-OH}$, mit m = 12, 13, 14, 15, 16, 17 oder 18. Es können auch Mischungen von Alkoholpolyglykoethern eingesetzt werden, beispielsweise eine Mischung aus C₁₂H₂₅-(OCH₂CH₂)₁₂-(OCH₂CHCH₃)₂-OH und C₁₀H₂₁-(OCH₂CH₂)₆-OH.

[0021] Zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten, sauren wäßrigen Mediums werden die säurebeständige Amylase und der Komplexbildner unter Rühren in Wasser oder in eine verdünnte wäßrige Salzlösung, beispielsweise eine Kochsalzlösung, gegeben, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Komponenten, die die Entmineralisierung und/oder Entschlichtung unterstützen. Um eine ausreichend hohe Wirksamkeit des sauren wäßrigen Mediums zu gewährleisten, wird das Enzym in einer Menge zugegeben, daß die Enzymaktivitätskonzentration etwa 200.000 bis 6.000.000 ISU (Iodine-Starch-Activity Units)/ml bei etwa 20°C und einem pH-Wert von etwa 3 bis 4,5 beträgt. Bevorzugt sind Enzymaktivitätskonzentrationen von 400.000 bis 5.000.000 ISU/ml und besonders bevorzugt sind Enzymaktivitätskonzentrationen von 600.000 bis 4.000.000 ISU/ml. Der Komplexbildner sollte zur Gewährleistung einer hinreichenden Wirksamkeit des säurebeständigen wäßrigen Mediums in einer Konzentration von 0,1 - 100 mmol/l vorliegen. Bevorzugt liegt der Komplexbildner in einer Konzentration von 0,1 - 75 mmol/l und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 - 50 mmol/l vor. Noch weiter bevorzugt sind Konzentrationen von 0,1 - 25 mmol/l.

[0022] Zusätzlich kann das wäßrige saure Medium übliche Hilfsmittel zur Entmineralisierung oder Entschlichtung enthalten. Bevorzugt enthält das wäßrige saure Medium als Hilfsmittel zusätzlich eine oder mehrere Säuren und/oder

einen oder mehrere Puffer, um den pH-Wert des sauren wäßrigen Mediums so einzustellen und zu steuern, daß die Entmineralisierung und/oder die Entschlichtung effektiv ablaufen. Dazu kann ein Puffer eingesetzt werden, der die Beibehaltung eines niedrigen pH-Wertes über einen bestimmten Zeitraum ermöglicht, um so die Entmineralisierung zu unterstützen und/oder es kann ein Puffer eingesetzt werden, der die Beibehaltung eines sich später einstellenden, höheren pH-Wertes im sauren Bereich über einen bestimmten Zeitraum ermöglicht, um die Entschlichtung zu unterstützen. Auf diesem Wege kann der pH-Gradient des sauren wäßrigen Mediums beeinflusst und an die gewünschte Verwendung angepaßt werden. Der eine oder die mehreren Puffer sind mit Vorteil so ausgestaltet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 0 - 6, bevorzugt im Bereich von 1 - 5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 - 4,8 einstellen. Geeignete Puffer für diese pH-Bereiche sind beispielsweise Phosphatpuffer.

[0023] Unter Textilfasermaterialien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle natürlichen und synthetischen Fasermaterialien und ihre Mischungen verstanden, die sich textil verarbeiten lassen. Beispielsweise kann das saure wäßrige Medium, das eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt, erfindungsgemäß zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Acetat (CA), Alginat (ALG), Aramid (AR), Asbest (AS), Baumwolle (CO), Cupro (CUP), Elastan (EL), Flachs, Leinen (LI), Guanako (WU), Hanf (HA), Henequen (HE), Jute (JU), Kanin (WN), Kapok (KP), Kenaf (KE), Kokos (CC), Modacryl (MAC), Modal (CMD), Polyacryl (PAN), Polyamid (PA), Polyester (PES), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylalkohol (PVAL), Ramie (RA), Rosella (JS), Seide (SE), Sisal (SI), Sunn (SN), Triacetat (CTA), Urena (JR), Vikunja (WG), Viskose (CV) und ähnlichen Textilfasern eingesetzt werden. Bevorzugt sind cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere Baumwolle und Baumwollmischgewebe.

[0024] Bei der erfindungsgemäßen Verwendung und dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Textilfasermaterial in Form eines Fadens vorliegen, der noch nicht verwebt ist oder das Textilfasermaterial kann in Form einer Webware vorliegen. Bevorzugt liegt das Textilfasermaterial in Form einer Webware vor. Besonders bevorzugt werden Baumwollgewebe und Baumwollmischgewebe eingesetzt.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem pH-Wert des wäßrigen Mediums von 0 - 6, bevorzugt 1 - 5, besonders bevorzugt 1,5 - 4,8 durchgeführt werden.

[0026] Die geeignete Einwirkzeit des sauren wäßrigen Mediums auf das Textilfasermaterial zur kombinierten Entschlichtung und Entmineralisierung ist von der Dicke und Struktur der Schichten, der Menge an zu komplexierenden Erdalkalimetallionen und Schwermetallionen, der Art, Struktur und Textur des Textilfasermaterials, dem pH-Wert und der Temperatur des sauren wäßrigen Mediums, dem eingesetzten Komplexbildner und der verwendeten Amylase abhängig und kann vom Fachmann ohne Schwierigkeiten in einigen orientierenden Versuchen ermittelt werden. Üblicherweise beträgt die Einwirkzeit 1 Minute bis 48 Stunden. Bei tieferen Temperaturen werden in der Regel längere Einwirkzeiten gewählt, während bei höheren Temperaturen kürzere Einwirkzeiten ausreichen. Im Kalt-Verweilverfahren beträgt die Einwirkzeit üblicherweise 8-48 h, im Warm-Verweilverfahren 1-16 h und im Pad-Steam-Verfahren 1-10 min. Bevorzugt werden die oben genannten Parameter dahingehend abgestimmt, daß die Einwirkzeit im Bereich von 1 Minute bis 16 Stunden liegt.

[0027] Bezüglich der weiteren möglichen oder bevorzugten Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die obigen Ausführungen zu den Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verwendung verwiesen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in gleicher Weise möglich oder bevorzugt sind. Insbesondere ist es auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, daß das saure wäßrige Medium 600.000 bis 4.000.000 ISU/ml säurestabile α -Amylase und 0,1 bis 75 mmol/l Komplexbildner umfaßt. Ferner ist es bevorzugt, daß der Komplexbildner aus der Gruppe Aminocarbonsäuren, Phosphonate, Polyacrylsäuren und Polyacrylsäure-Copolymere ausgewählt ist und/oder das Textilfasermaterial ein cellulosehaltiges Fasermaterial, insbesondere Baumwolle ist.

[0028] Das saure wäßrige Medium kann bei einer Temperatur von 0 - 120°C auf das Textilfasermaterial einwirken, wobei die Temperatur mit Vorteil so gewählt wird, daß die Aktivitäten von Komplexbildner und Amylase möglichst hoch sind und die Amylase durch die gewählte erhöhte Temperatur nicht zerstört wird. Bevorzugt ist eine Temperatur im Bereich von 10 - 90°C. Besonders bevorzugt beträgt die Einwirktemperatur 20 - 40°C. Um die Aktivitäten und Stabilitäten von Komplexbildnern und Amylasen optimal zu nutzen, kann auch mit Vorteil ein Temperaturprofil oder ein Temperaturgradient eingestellt werden, gegebenenfalls in Kombination mit einem pH-Gradienten.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Verfahrensführung wird das Textilfasermaterial in einer Flotte in dem sauren wäßrigen Medium getränkt, anschließend abgequetscht und das verbleibende saure wäßrige Medium wirkt anschließend bei der gewählten Einwirktemperatur auf das Textilfasermaterial ein. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch kontinuierlich durchgeführt werden, indem das Textilfasermaterial zum Tränken durch eine Flotte mit dem sauren wäßrigen Medium gezogen, anschließend in kontinuierlicher Prozeßführung abgequetscht wird und das Medium dann auf das Textilfasermaterial einwirkt.

[0030] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Begriffsdefinitionen

Formale Definition von Iod-Stärke-Aktivitätseinheiten (ISU)

5 **[0031]** Der Iod-Stärke-Test ergibt kein absolutes Maß für die pro Minute umgewandelte Stärke in Mol. Die Veränderung der Absorption bei 700 nm (A700) pro Minute ist jedoch ein relativer Indikator für die Stärkehydrolyserate, wobei alle Vergleiche nach demselben Protokoll durchgeführt werden. Bei dem hier verwendeten Protokoll wird die Amylasereaktion in Gegenwart von 0,1 % Stärke mit einem geeigneten Puffer bei vorgegebenem pH und vorgegebener Temperatur in einem Volumen von 1 ml durchgeführt. (Die Enzymquelle wird normalerweise als 0,1 ml des gesamten Reaktionsvolumens von 1 ml zugegeben.) Zu vorgegebenen Zeitpunkten wird ein 100 µl-Überstand des Reaktionsgemisches abgezogen, mit 900 µl entionisiertem Wasser und 50 µl Iod-Reagens vermischt und die A700 gegenüber entionisiertem Wasser als Blindwert bestimmt.

10 **[0032]** Die Aktivität ist die Verringerung der A700 im Laufe der Zeit während des Verbrauchs der Stärke. Eine Iod-Stärke-Einheit (ISU) der Aktivität ist als Verringerung von 0,001 Absorptionseinheiten bei 700 nm (A700) pro Minute bei vorgegebenem pH und vorgegebener Temperatur während der Amylasereaktion, die gemessen wird, definiert.

TEGEWA-Methode zur Bestimmung des Entschlichtungsgrades

20 **[0033]** Violettskala für die Beurteilung des Entschlichtungsgrades stärkehaltiger Gewebe (Ausgabe Oktober 1996, Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrrohstoffindustrie e. V.)

Herstellung der Jodlösung

10 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser lösen, 0,65 g Jod hinzufügen und bis zur vollständigen Lösung schütteln. Mit Wasser auf 800 ml, dann mit Ethanol auf 1 Liter auffüllen.

Anwendung der Jodlösung

25 Gewebeprobe 1 Minute in die Jodlösung einlegen, mit kaltem Wasser kurz spülen, mit Filterpapier abtupfen und sofort mit der Violettskala vergleichen.

BERGER-WG

30 **[0034]** Der Berger-Weissgrad ist ein Standardwert für den Weissgrad (Claudio Puebla, Whiteness Assessment: A Primer, Axiphos, Seite 26). Die Messung des Weißgrads nach Berger erfolgte mit dem Minolta Spectrophotometer CM-3600d.

Beispiel 1

35 **[0035]** Es wird eine Flotte mit 25 g/l OPTIAMYLASE (thermoacidophile α -Amylase aus *Alicyclobacillus acidocaldarius*, Stamm ATCC 27009, gemäß Schwermann et al. Eur. J. Biochem., 1994, 981-991, Konzentration der Enzymaktivität 773.000 ISU / ml bei 70°C pH = 3), 3 g/l PRODUKT A (Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)) und 3 g/l PRODUKT B (Mischung aus einem C₁₂-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxid- und 2 Propylenoxid-Einheiten, einem C₁₀-Polyglykolether mit 6 Ethylenoxid-Einheiten und einem Isononansäure-2-ethylhexylamid) angesetzt und ein Baumwollgewebe (100% Baumwolle) wird in dieser Flotte getränkt. Die Flottenaufnahme beträgt 80%. Nach dem Abquetschen der Flüssigkeit in einem Foulard wird das Baumwollgewebe 4 Stunden bei 70°C behandelt.

40 Zur Verbesserung des Entschlichtungsgrades wird eine Pad-Steam-Bleiche durchgeführt. Das Baumwollgewebe wird dazu 5 Minuten bei 100°C und 100% Dampf behandelt. Der Entschlichtungsgrad wird mit der TEGEWA-Methode bestimmt.

Beispiel 2

50 **[0036]** Es wird eine Flotte mit 25 g/l OPTIAMYLASE (thermoacidophile α -Amylase aus *Alicyclobacillus acidocaldarius*, Stamm ATCC 27009, gemäß Schwermann et al. Eur. J. Biochem., 1994, 981-991, Konzentration der Enzymaktivität 773.000 ISU / ml bei 70°C pH = 3), 5 g/l PRODUKT A (Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)) und 2 g/l PRODUKT B (Mischung aus einem C₁₂-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxid- und 2 Propylenoxid-Einheiten, einem C₁₀-Polyglykolether mit 6 Ethylenoxid-Einheiten und einem Isononansäure-2-ethylhexylamid) angesetzt und ein Baumwollgewebe (100% Baumwolle) wird in dieser Flotte getränkt. Die Flottenaufnahme beträgt 80%. Nach dem Abquetschen der Flüssigkeit in einem Foulard wird das Baumwollgewebe 4 Stunden bei 70°C behandelt.

55 Zur Verbesserung des Entschlichtungsgrades wird eine Pad-Steam-Bleiche durchgeführt. Das Baumwollgewebe wird

dazu 5 Minuten bei 100°C und 100% Dampf behandelt. Der Entschlichtungsgrad wird mit der TEGEWA-Methode bestimmt.

Beispiel 3

[0037] Es wird eine Flotte mit 5 g/l LAVISTA-ZYM R&D (Verdünnung einer fungalen α -Amylase aus *Aspergillus sp.* in einer wässrigen Kochsalz-Lösung, Konzentration der Enzymaktivität 3.278.000 ISU / ml bei 70°C pH = 3,5), 5 g/l PRODUKT A (Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)) und 2 g/l PRODUKT B (Mischung aus einem C₁₂-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxid- und 2 Propylenoxid-Einheiten, einem C₁₀-Polyglykolether mit 6 Ethylenoxid-Einheiten und einem Isononansäure-2-ethylhexylamid) angesetzt und ein Baumwollgewebe (100% Baumwolle) wird in dieser Flotte getränkt. Die Flottenaufnahme beträgt 80%. Nach dem Abquetschen der Flüssigkeit in einem Foulard wird das Baumwollgewebe 4 Stunden bei 70°C behandelt.

Zur Verbesserung des Entschlichtungsgrades wird eine Pad-Steam-Bleiche durchgeführt. Das Baumwollgewebe wird dazu 5 Minuten bei 100°C und 100% Dampf behandelt. Der Entschlichtungsgrad wird mit der TEGEWA-Methode bestimmt.

[0038] Vergleichsbeispiel

[0039] Zur Entschlichtung wird eine Flotte mit 5 g/l LAVISTA-ZYM GEP (Handelsprodukt der Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co., kommerziell erhältliche, nicht säurestabile α -Amylase verdünnt in wässriger Kochsalzlösung, Konzentration der Enzymaktivität 3.865.000 ISU / ml bei 70°C pH = 7) und 3 g/l PRODUKT B (Mischung aus einem C₁₂-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxid- und 2 Propylenoxid-Einheiten, einem C₁₀-Polyglykolether mit 6 Ethylenoxid-Einheiten und einem Isononansäure-2-ethylhexylamid) angesetzt und ein Baumwollgewebe (100% Baumwolle) wird in dieser Flotte getränkt. Die Flottenaufnahme beträgt 80%. Nach dem Abquetschen der Flüssigkeit in einem Foulard wird das Baumwollgewebe 4 Stunden bei 70°C behandelt. Nach intensivem Waschen wird das Baumwollgewebe (100% Baumwolle) zur Entmineralisierung mit einer Flotte aus 3 g/l PRODUKT A (Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)) und 3 g/l PRODUKT B (Mischung aus einem C₁₂-Polyglykolether mit 12 Ethylenoxid- und 2 Propylenoxid-Einheiten, einem C₁₀-Polyglykolether mit 6 Ethylenoxid-Einheiten und einem Isononansäure-2-ethylhexylamid) getränkt, abgequetscht und 1 Stunde bei 70°C behandelt.

Zur Verbesserung des Entschlichtungsgrades wird eine Pad-Steam-Behandlung durchgeführt. Das Baumwollgewebe wird dazu 5 Minuten bei 100°C und 100% Dampf behandelt. Der Entschlichtungsgrad wird mit der TEGEWA-Methode bestimmt.

[0040] Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Es sind die Entschlichtungsgrade und der Berger-Weissgrad (Berger-WG) nach Behandlung mit der Standard-Amylase LAVISTA® -ZYM GEP (Vergleichsbeispiele) und nach Behandlung mit säurebeständigen Amylasen (Beispiele 1 bis 3) aufgeführt.

[0041] Die Ergebnisse zeigen, daß nach der Pad-Steam-Bleiche mit dem erfindungsgemäßen einstufigen Verfahren ähnliche Entschlichtungsgrade wie mit dem zweistufigen Verfahren des Standes der Technik (Vergleichsbeispiele) erreicht werden und darüber hinaus der Weissgrad der Ware erhöht werden konnte. Ferner war in den Beispielen 1 bis 3 im Vergleich zu den Vergleichsversuchen die Gesamthärte der Ware deutlich reduziert.

Material 100% CO Pad Roll (Tränken und Abquetschen):	100% CO Flottenaufnahme Verweiltemperatur Verweilzeit	80% 70°C 4 Std.	Pad Steam:		Flottenaufnahme Verweiltemperatur Verweilzeit	80% 100°C 5 min
		Vergleichsbeispiel	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel	Beispiel 2	Beispiel 3
Entschlichtung						
LAVISTA-ZYM GEP	g/l	5	--	5	--	--
OPTIAMYLASE	g/l	--	25	--	25	--
LAVISTA-ZYM R&D	g/l	--	--	--	--	5
PRODUKT A	g/l	--	3	--	5	5
PRODUKT B	g/l	3	3	3	2	2
Entmineralisierung						
PRODUKT A	g/l	3	--	3	--	--
PRODUKT B	g/l	3	--	3	--	--
	pH-Flotte	7,31	1,8	6,93	1,64	1,71
	pH Ware	7,61	4,74	7,57	4,18	4,36
	pH nach Verweilen	7,39	4,61	7,56	4,06	4,24
Pad-Steäm Bleiche	Entschlichtungsgrad (E22)	7-8	7	8	6-7	7-8
	Berger-WG	75,97	78,82	76,58	78,04	78,61

Patentansprüche

1. Verwendung eines sauren wäßrigen Mediums zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium einen pH-Wert von 1 - 5, bevorzugt von 1,5 - 4,8 aufweist.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amylase eine bakterielle Amylase, insbesondere eine bakterielle α -Amylase aus *Bacillus licheniformis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Alicyclobacillus acidocaldarius*, *Thermoplasma acidophilum*, *Picrophilus torridus* oder *Picrophilus oshimae* oder eine fungale Amylase, insbesondere eine fungale α -Amylase aus *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus kawachi* oder *Aspergillus sp.* oder eine Mischung aus mehreren dieser Amylasen ist.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium 600.000 bis 4.000.000 ISU/ml säurestabile Amylase und 0,1 bis 75 mmol/l Komplexbildner umfaßt.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Komplexbildner aus der Gruppe Aminocarbonsäuren, Phosphonate, Polyacrylsäuren und Polyacrylsäure-Copolymere ausgewählt ist.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium zusätzlich einen Alkoholpolyglykolether der Formel $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_p\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_q\text{-OH}$ umfaßt, worin $m = 12\text{-}18$ ist und p und q unabhängig voneinander 0-10 sind.
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium zusätzlich einen oder mehrere Puffer enthält.
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Textilfasermaterial ein cellulosehaltiges Fasermaterial, insbesondere Baumwolle ist.
9. Verfahren zur kombinierten Entmineralisierung und Entschlichtung von Textilfasermaterialien, bei dem man ein saures wäßriges Medium auf das Textilfasermaterial einwirken läßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium eine säurestabile Amylase und einen Komplexbildner umfaßt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium einen pH-Wert von 1 - 5, bevorzugt von 1,5 - 4,8 aufweist
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Amylase eine bakterielle Amylase, insbesondere eine bakterielle α -Amylase aus *Bacillus licheniformis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus stearothermophilus*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Alicyclobacillus acidocaldarius*, *Thermoplasma acidophilum*, *Picrophilus torridus* oder *Picrophilus oshimae* oder eine fungale Amylase, insbesondere eine fungale α -Amylase aus *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus kawachi* oder *Aspergillus sp.* oder eine Mischung aus mehreren dieser Amylasen ist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das saure wäßrige Medium zusätzlich einen Alkoholpolyglykolether der Formel $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_p\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3\text{)}_q\text{-OH}$ umfaßt, worin $m = 12\text{-}18$ ist und p und q unabhängig voneinander 0-10 sind.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** man das saure wäßrige Medium bei einer Temperatur von 0 - 120°C, bevorzugt 10 - 90°C, besonders bevorzugt 20 - 40°C auf das Textilfasermaterial einwirken läßt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 01 3948

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2004/065683 A (CHT R BEITLICH GMBH [DE]; BACHUS HERBERT [DE]; HORRER BERND [DE]; WITZ) 5. August 2004 (2004-08-05) * Seite 7, Zeile 24 - Zeile 26 * * Seite 8, Zeile 23 - Seite 9, Zeile 7 * * Seite 13, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 2 * -----	1-13	INV. D06L1/14
X	WO 94/28228 A (BASF AG [DE]; ANGSTMANN HEINZ DIETER [DE]; BASSING DIETER [DE]; FREYBE) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) * Beispiele 4a-d *	1,3-9, 11-13	
X	DE 27 35 816 A1 (BASF AG) 15. Februar 1979 (1979-02-15) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 10 * * Seite 7, Zeile 6 - Zeile 11 * * Beispiele *	1,3-9, 11-13	
A	EP 0 410 498 A2 (GIST BROCADES NV [NL]; PLANT GENETIC SYSTEMS NV [BE] GENENCOR INT [US]) 30. Januar 1991 (1991-01-30) * Seite 3, Zeile 35 - Zeile 42 * * Beispiel 11 * -----	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06L D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28. Dezember 2006	Prüfer Fiocco, Marco
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 Patentedokument, 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	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 01 3948

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

28-12-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004065683 A	05-08-2004	AU 2003299317 A1 DE 10301535 A1 EP 1583861 A1	13-08-2004 29-07-2004 12-10-2005
WO 9428228 A	08-12-1994	AT 179231 T DE 4317060 A1 DK 699247 T3 EP 0699247 A1 ES 2130424 T3 US 5820636 A	15-05-1999 24-11-1994 25-10-1999 06-03-1996 01-07-1999 13-10-1998
DE 2735816 A1	15-02-1979	AT 371159 B AT 576578 A BE 869536 A1 CH 621904 A FR 2400075 A1 GB 2002831 A IT 1109377 B NL 7808327 A US 4195974 A	10-06-1983 15-10-1982 05-02-1979 13-03-1981 09-03-1979 28-02-1979 16-12-1985 13-02-1979 01-04-1980
EP 0410498 A2	30-01-1991	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6100073 A [0005]
- WO 2005118800 A1 [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ANTONIE VAN LEEUWENHOEK.** *Novel thermoactive glucoamylases from the thermoacidophilic Archaea Thermoplasma acidophilum, Picophilus torridus und Picophilus oshimae*, 2002, vol. 81 (1-4), 73-83 [0005]
- **SCHWERMANN et al.** *Eur. J Biochem.*, 1994, 981-991 [0005]
- Industrial applications of thermostable enzymes. **NG, T.K. ; KENEALY, W.R.** *Thermophiles, general, molecular and applied microbiology*. John Wiley & Sons, 1986, 197-215 [0005]
- **SCHWERMANN et al.** *Eur. J. Biochem.*, 1994, 981-991 [0035] [0036]