

(19)



(11)

EP 3 786 270 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.03.2021 Patentblatt 2021/09

(51) Int Cl.:
C11D 3/395 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01) **C11D 1/04** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20193475.9**

(22) Anmeldetag: **28.08.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **Zein al Abdin, Seba
Dubai (AE)**

(30) Priorität: **29.08.2019 DE 102019212972**

(54) **STABILE HANDGESCHIRRSPÜLZUSAMMENSETZUNG MIT BLEICHE**

(57) Es wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, umfassend: wenigstens ein anionisches Tensid; wenigstens eine Bleiche; und wenigstens ein hydrotropes Mittel.

EP 3 786 270 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine spezielle Tensidzusammensetzung zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften eines Reinigungsmittels, insbesondere eines Handspülmittels. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zum Reinigen von festen Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

[0002] Es besteht ein hoher Bedarf an flüssigen Reinigungsmitteln, insbesondere Handgeschirrspülmitteln, da diese einfacher anzuwenden und zu dosieren sind als feste Mittel. Flüssige Reinigungsmittel werden üblicherweise in Dosierflaschen angeboten. Die Viskosität solcher Mittel ist von herausragender Bedeutung: Erwünscht ist eine über die Zeit konstante Viskosität. Variationen der Viskosität werden vom Verbraucher als Qualitätsmangel wahrgenommen.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Tensidzusammensetzung für Handgeschirrspülmittel zu identifizieren, die eine gute Reinigungsleistung aufweisen und welche einfach und vollständig dosiert werden können. Ferner soll das Reinigungsmittel trotz dieser vorteilhaften Eigenschaften einfach und kosteneffizient herstellbar sein.

[0004] Gemäß einem ersten Aspekt wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, umfassend:

wenigstens ein anionisches Tensid;
wenigstens eine Bleiche; und
wenigstens ein hydrotropes Mittel.

[0005] Damit weist die Zusammensetzung gemäß einer Ausführungsform das anionische Tensid in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,83 bis 1,65 Gew.-% auf.

[0006] Damit weist die Zusammensetzung gemäß einer weiteren Ausführungsform das Aminoxid in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bevorzugt 0,6 bis 1,2 Gew.-% auf.

[0007] Damit weist die Zusammensetzung gemäß einer weiteren Ausführungsform das hydrotrope Mittel in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,27 Gew.-% auf.

[0008] Damit weist die Zusammensetzung gemäß einer weiteren Ausführungsform die Bleiche in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 4 Gew.-% auf, bevorzugt 0,13 bis 0,52 Gew.-% auf.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel ferner wenigstens ein Aminoxid Tensid, insbesondere Lauraminoxid, umfasst. Bevorzugt wird Dehyton PL verwendet.

[0010] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das hydrotrope Mittel ein Natriumcarboxylat ist. Bevorzugt wird Cola Trope INC verwendet.

[0011] Gemäß einer anderen Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das hydrotrope Mittel in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 0,36 Gew.-%, vorliegt.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei die Bleiche eine anorganische Bleiche ist.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei die Bleiche eine Hypochlorit Bleiche ist, bevorzugt Natriumhypochlorit.

[0014] Gemäß einer anderen Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei die Natriumhypochlorit Bleiche in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, vorliegt.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das anionische Tensid ein Alkylethersulfat, bevorzugt Natriumlauryl ethersulfat mit 2EO, ist. Bevorzugt wird Texapon NSO UP verwendet.

[0016] Problematisch ist bei aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen insbesondere die Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit, insbesondere der Lagerzeit der Zusammensetzung. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung einer Bleiche, insbesondere einer anorganischen Bleiche, durch den Zerfall der Bleiche mit der Zeit, die Viskosität der Zusammensetzung verändert wurde. Eine solche Änderung der Viskosität der Zusammensetzung mit der Zeit ist unerwünscht, da diese vom Verbraucher als negatives Qualitätsmerkmal der Zusammensetzung aufgefasst wird. Durch die Verwendung des hydrotropen Mittels in Kombination mit der Natriumhypochlorit Bleiche konnte vorteilhafter Weise eine Stabilisierung der Viskositätswerte mit der Zeit erreicht werden.

[0017] Die Viskosität von Flüssigkeiten wird erfindungsgemäß bei 20°C mit einem Brookfield DV-II+ Pro Viscometer mit Spindel 31, bei 0.6 rpm gemessen.

[0018] In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung ferner auf die Verwendung eines wie hierin beschriebenen Reinigungsmittels, vorzugsweise Geschirrspülmittels, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittels, zum Reinigen von festen Oberflächen, sowie auf ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein wie hierin beschriebenes Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, angewendet wird.

[0019] Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der hierin beschriebenen Tensidkombinationen zur Verbesserung der Spülleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

[0020] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

[0021] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0023] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0024] Unter einem Reinigungsmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Reinigen von festen Oberflächen eignen, wie zum Beispiel Geschirrspülmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten im Detail beschrieben.

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel keine Betaine umfasst. Die Handgeschirrspülmittel gemäß dieser Ausführungsform sind wegen des Verzichtes auf ein amphoterer Tensid einfacher und kosteneffizienter herstellbar als ein Mehrkomponententensidsystem mit Betain, ohne dass durch den Verzicht auf ein amphoterer Tensid zu einer Verminderung der Reinigungsleistung kommt. Es wird vermutet, dass der Verzicht auf Betaine vorteilhafterweise die Senkung der Viskosität bewirkt.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei die Menge an Aminoxid Tensid 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge an Tensid beträgt.

[0027] Die Erfinder haben überraschenderweise entdeckt, dass im Falle von Tensidkombinationen mit Aminoxiden die Viskosität eine besonders starke Abhängigkeit vom pH aufweist, sofern leicht saure bis alkalische pH Werte vorliegen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird daher ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei der pH Wert 6 bis 10 beträgt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei der pH Wert 6 bis 9 beträgt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei der pH Wert 7 bis 9 beträgt. Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei der pH Wert 7 bis 8,5 beträgt, und weiter bevorzugt 7 bis Ebenfalls bevorzugt ist ein pH Wert von etwa 7,5. Die genannten pH Bereiche sind bevorzugt, da die verwendeten Enzyme, insbesondere Protease und/oder Amylasen, besonders wirksam stabilisiert werden können. Andererseits sind diese pH Werte bei den aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen mit Aminoxiden kritisch, da die Viskositätswerte erheblich ansteigen.

[0028] Bevorzugt umfasst die Zusammensetzung ein oder mehrere anionische Tenside in einer Menge von insgesamt 3 Gew.-% bis 60 Gew.-%, weiter bevorzugt von 3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, und weiter bevorzugt von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das anionische Tensid ein alkoxyliertes anionisches Tensid ist, bevorzugt mit einem Alkoxylierungsgrad von über 1,75 und weiter bevorzugt von über 1,75 und von unter 3 und noch weiter bevorzugt von 2. Dabei ist das anionische Tensid weiter bevorzugt ein Ethersulfat, wobei das Ethersulfat noch weiter bevorzugt Laurylethersulfat ist.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel nur das wenigstens eine anionische Tensid und das wenigstens eine Aminoxid als Tenside umfasst. Die Handgeschirrspülmittel gemäß dieser Ausführungsform sind wegen des Verzichtes auf weitere Tenside, wie z.B. amphotere Tenside, einfacher und kosteneffizienter herstellbar als Mehrkomponententensidsysteme, ohne dass es zu einer Verminderung der Reinigungsleistung kommt.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel nur ein Ethersulfat und ein Aminoxid als Tenside umfasst. Solche Ethersulfate stellen besonders bevorzugte Anionentenside im Zusammenspiel mit Aminoxiden dar, insbesondere wenn auf amphotere Tenside verzichtet wird.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel ein hydrotropes Mittel enthält, wobei das hydrotrope Mittel bevorzugt Natrium Cumolsulfonat umfasst.

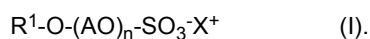
[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Handgeschirrspülmittel beschrieben, wobei das Handgeschirrspülmittel einen Viskositätsfaktor von 0,2 bis 30 mPas aufweist. Der Viskositätsfaktor spiegelt das Zusammenspiel von pH-Wert und Viskosität wieder, welches im vorliegenden Fall durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegeben ist.

[0033] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis

y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0034] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält mindestens ein Aminoxid. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide, also Verbindungen, die die Formel $R^1R^2R^3NO$ aufweisen, worin jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxy-substituierte, C_1 - C_{30} Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R^1 C_{12} - C_{18} Alkyl und R^2 und R^3 jeweils unabhängig C_1 - C_4 Alkyl sind, insbesondere C_{12} - C_{18} Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. C_{12} - C_{18} Alkyldimethylaminoxide bzw. Mischungen, die auch C_{16} und C_{18} -Alkyldimethylaminoxide enthalten, sind gegenüber C_{12} - C_{14} Alkyldimethylaminoxiden bevorzugt. In gleicher Art und Weise sind generell Aminoxide in denen R^1 auch C_{16} - und C_{18} -Reste umfasst gegenüber solchen, in denen R^1 nur C_{12-14} Reste umfasst, bevorzugt. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die eingesetzten Aminoxide daher mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 40 Gew.-%, am bevorzugtesten mindestens 50 Gew.-%, 60 Gew.-%, 70 Gew.-% oder 80 Gew.-% C_{16-18} Aminoxide bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminoxide. In solchen Ausführungsformen kann ein weiterer Rest der Aminoxide aus C_{12-14} Aminoxiden bestehen. Es hat sich gezeigt, dass solche langkettigen Aminoxide den kürzerkettigen im Hinblick auf die Reinigungsleistung, insbesondere in der beschriebenen Tensidkombination, überlegen sind.

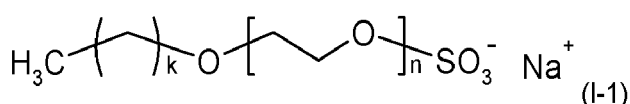
[0035] Die Reinigungsmittel der Erfindung enthalten ferner mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der Ethersulfate. Bevorzugte Ethersulfate sind solche der Formel (I)



[0036] In dieser Formel (I) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0037] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0038] Bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate der Formel I-1



mit $k = 11$ bis 19, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8. Besonders bevorzugte Vertreter sind Na - C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel I-1).

[0039] Obwohl nicht bevorzugt, können in den Mitteln der Erfindung zusätzlich zu den oben genannten weitere Tensid eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Tenside aus den Gruppen der Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Alkylestersulfonate, sekundären Alkansulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäurealkanolamide, Hydroxymischether, Sorbitanfettsäureester, Polyhydroxyfettsäureamide und alkoxylierte Alkohole. Derartige Tenside sind im Stand der Technik bekannt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist allerdings ein Tensidsystem welches nur aus zwei Tensiden ausgebildet ist und dabei frei von Betainen ist.

[0040] In einer Ausführungsform sind die Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Reinigungsmittel. Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Wassergehalt mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reinigungsmittel.

[0041] Daneben können dem Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-

Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0042] Das eine oder die mehreren nichtwässrigen Lösungsmittel ist/sind üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

[0043] Die hierin beschriebenen Mittel können in verschiedenen Ausführungsformen ferner mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease enthalten. Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Ansammlungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

[0044] Bei den erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Proteasen handelt es sich vorzugsweise um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante vorzugsweise aus einer der folgenden ausgewählt ist:

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),
- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, vorzugsweise aus *Bacillus lentus* (DSM 5483),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus sp.* (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus sp.* (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

[0045] Beispiele für die in den hierin beschriebenen Mitteln einsetzbaren Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Bevorzugt sind hier insbesondere solche Protease-Varianten, die gegenüber dem BLAP wt (Wildtyp) Enzym, in der Zählung gemäß BLAP wt, mindestens eine Mutation an R99 aufweisen, insbesondere R99E oder R99D, insbesondere bevorzugt ist R99E, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere bevorzugt sind die BLAP-Varianten, wie sie in SeqID No 4 oder 5 der WO2014/177430 beschrieben sind.

[0046] In den hierin beschriebenen Reinigungsmitteln können die einzusetzenden Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In flüssigen Formulierungen werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0047] Die Proteasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0048] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer

Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0049] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0050] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können neben der mindestens einen Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen.

[0051] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine β -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase. Die genannten Enzyme können alle wie oben für die Proteasen beschrieben konfektioniert sein.

[0052] In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist das mindestens ein Enzym, vorzugsweise die mindestens eine Protease in einer Menge von 0,01 - 1,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 - 1,2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, in diesem enthalten.

[0053] In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym/die Enzyme mit Enzymstabilisatoren in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzym-Zubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Reinigungsmittel führen. Geeignete Enzymstabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt. In verschiedenen Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße Mittel dementsprechend zusätzlich einen oder mehrere Enzymstabilisatoren aufweisen.

[0054] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0055] Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Reinigungsmittels weiter verbessern. Hierzu zählen beispielsweise Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, sowie weitere in Reinigungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Bitterstoffe, organische Salze, Desinfektionsmittel, strukturgebende Polymere, Entschäumer, verkapselte Inhaltsstoffe (z.B. verkapseltes Parfüm), pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive.

[0056] Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0057] Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

[0058] Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

[0059] Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden.

[0060] Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit

C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören.

[0061] Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0062] Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0063] Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

[0064] Daneben können noch ein oder mehrere weitere - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina®AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0065] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

[0066] Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden.

[0067] Die Herstellung des Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren.

[0068] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird.

[0069] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Mittels zur Reinigung von harten Oberflächen.

[0070] Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der hierin beschriebenen Tensidkombinationen zur Verbesserung der Spülleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

[0071] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist eine Dosierflasche für Handgeschirrspülmittel, welche das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel enthält. Als Dosierflasche werden bevorzugt Flaschen bezeichnet, die einen Durchmesser einer Dosieröffnung aufweisen, die um einen Faktor von wenigstens 5, bevorzugt einen Faktor von wenigstens 10 kleiner sind als der Gesamtdurchmesser der Flasche. Die Dosieröffnung ist diejenige Öffnung, durch welche das Mittel aus der Flasche tritt. Als Gesamtdurchmesser wird vorliegend die weiteste Ausdehnung in wenigstens einer Raumrichtung verstanden, wobei die wenigstens eine Raumrichtung im Wesentlichen senkrecht zur Höhenachse der Flasche angeordnet ist. Bevorzugt ist dabei die Dosieröffnung kleiner als 1 cm, oder sogar kleiner als 0,5 cm.

[0072] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für hierin beschriebene Mittel beschrieben sind, sind auch auf die vorstehend genannten Verfahren und Verwendungen anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden beschriebenen Verfahren und Verwendungen gilt.

[0073] Es wurden Beispielzusammensetzungen hergestellt:

Tabelle 1:

Typ	Rohstoffbezeichnung	Aktivstoffgehalt Rohstoff	Mengenbereich [Gew.-% tq]	Bevorzugte Menge [Gew.-% tq]
anionisches Tensid	Texapon NSO UP	27.5%	3 bis 6 Gew.-%	5 Gew.-%
Aminoxid Tensid	Dehyton PL	30%	2 bis 4 Gew.-%	3 Gew.-%
Hydrotropes Mittel	Cola Trope INC	45%	0,1 bis 0,6 Gew.-%	0,4 Gew.-%
Bleiche	Natrium-Hypochlorite	12.98%	1 bis 4 Gew.-%	3 Gew.-%

[0074] Die angegebenen Mengen sind als Gewichtsprozent in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung zu verstehen. Angegeben sind die Mengen der jeweiligen Handelsprodukte ("telle quelle"). Die Aktivstoffmenge eines jeden Rohstoffs ist ebenfalls angegeben. Die Aktivstoffmenge in der Zusammensetzung ergibt sich damit aus dem TQ-Gehalt des Rohstoffs in der Gesamtzusammensetzung und dem Aktivstoffgehalt des Rohstoffs.

[0075] Hieraus ergeben sich folgende bevorzugte Mengenbereiche an aktiver Substanz:

Typ	Untergrenze	Obergrenze	Bevorzugte Menge
	[Gew.-% Aktivstoff]	[Gew.-% Aktivstoff]	[Gew.-% Aktivstoff]
anionisches Tensid	0,83	1,65	1,38
Aminoxid Tensid	0,6	1,2	0,9
Hydrotropes Mittel	0,05	0,27	0,18
Bleiche	0,13	0,52	0,39

[0076] Problematisch ist insbesondere die Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit, insbesondere der Lagerzeit der Zusammensetzung. Es wurde festgestellt, dass bei Verwendung einer Bleiche, insbesondere einer anorganischen Bleiche, durch den Zerfall der Bleiche mit der Zeit, die Viskosität der Zusammensetzung verändert wurde. Eine solche Änderung der Viskosität der Zusammensetzung mit der Zeit ist unerwünscht da diese vom Verbraucher als negatives Qualitätsmerkmal der Zusammensetzung aufgefasst wird. Durch die Verwendung des Hydrotropen Mittels in Kombination mit der Natriumhypochlorit Bleiche konnte vorteilhafter Weise eine Stabilisierung der Viskositätswerte mit der Zeit erreicht werden.

Patentansprüche

1. Handgeschirrspülmittel umfassend:

wenigstens ein anionisches Tensid;
wenigstens eine Bleiche; und
wenigstens ein hydrotropes Mittel.

2. Handgeschirrspülmittel gemäß Anspruch 1, wobei das Handgeschirrspülmittel ferner wenigstens ein Aminoxid Tensid, insbesondere Lauraminoxid, umfasst.

3. Handgeschirrspülmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das hydrotrope Mittel ein Natriumcarboxylat ist.

5. Handgeschirrspülmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Bleiche eine anorganische Bleiche ist.

EP 3 786 270 A1

6. Handgeschirrspülmittel gemäß dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Bleiche eine Hypochlorit Bleiche ist, bevorzugt Natriumhypochlorit.

5 7. Handgeschirrspülmittel gemäß dem vorhergehenden Anspruch, wobei das anionische Tensid ein Alkylethersulfat, bevorzugt Natriumlaurylethersulfat, ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 19 3475

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 99/64552 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; BETTIOLO JEAN LUC PHILIPPE [BE] ET AL.) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) * Seite 42, letzter Absatz - Seite 43, Absatz 2 * * Seite 58, Zeilen 11-17 * * Beispiel 13 *	1-3,7	INV. C11D3/395 C11D11/00 C11D1/83 C11D1/04
X	WO 97/25397 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; MCKILLOP KIRSTEN LOUISE [US] ET AL.) 17. Juli 1997 (1997-07-17) * Seite 1, Zeilen 7-16 * * Beispiel II * * Seite 24, Zeilen 6-11 *	1-3,7	
X	WO 98/46713 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; BELLEMO CORREA DARINO [CL]) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 16; Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-3,5-7	
X	US 2001/003738 A1 (WISE WILLIAM S [US]) 14. Juni 2001 (2001-06-14) * Formula 4; Absatz [0056] *	1-3,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
T	Anonymous: "Technical Data Sheet Cola Trope Inc", 5. Mai 2020 (2020-05-05), Seiten 1-2, XP055766413, Gefunden im Internet: URL:https://colonialchem.com/wp-content/uploads/2020/10/ColaTrope-INC-TDS.pdf [gefunden am 2021-01-19] * das ganze Dokument *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19. Januar 2021	Prüfer Marttin, Emmeline
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 19 3475

5 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.

19-01-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	WO 9964552	A1	16-12-1999	AU	8140598 A	30-12-1999
				SA	99200401 A	03-12-2005
				WO	9964552 A1	16-12-1999
				ZA	993758 B	10-12-1999
20	WO 9725397	A1	17-07-1997	AR	005345 A1	28-04-1999
				BR	9612408 A	13-07-1999
				CA	2241884 A1	17-07-1997
				CN	1209161 A	24-02-1999
				CO	4700537 A1	29-12-1998
				EP	0882118 A1	09-12-1998
				JP	H11501981 A	16-02-1999
				US	6162778 A	19-12-2000
25				WO	9725397 A1	17-07-1997
	WO 9846713	A1	22-10-1998	AU	7643498 A	11-11-1998
				WO	9846713 A1	22-10-1998
				ZA	983156 B	15-10-1999
30	US 2001003738	A1	14-06-2001	US	2001003738 A1	14-06-2001
				US	2003207779 A1	06-11-2003
35						
40						
45						
50						
55						

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

- WO 2014177430 A [0045]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0054]