

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C11D 3/22, 17/06, 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/05762 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. März 1994 (17.03.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02252 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1993 (21.08.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 28 786.3 29. August 1992 (29.08.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastraße 24, D-40668 Meerbusch (DE). BUCHMEIER, Willi [DE/DE]; Ostpreußenstraße 49, D-40822 Mettmann (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherscheider Straße 137, D-41468 Neuss (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: DISH-WASHING PRODUCTS WITH SELECTED BUILDER SYSTEM

(54) Bezeichnung: GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT AUSGEWÄHLTEM BUILDER-SYSTEM

(57) Abstract

Solid, weakly alkaline, phosphate- and chlorine-free products for dish-washing machines contain organic water-soluble builders, alkali carbonate, oxygen-based bleaching agents, surfactants and if required further usual components. In order to avoid the inconvenient formation of lime deposits in the dish-washing machines used, and in particular on the washed dishes, washing products are disclosed which contain oxidation products of polyglucosanes and/or their soluble salts as builder components.

(57) Zusammenfassung

Bei festen, niederalkalischen, phosphat- und chlorfreien Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend organischen wasserlöslichen Builder, Alkalicarbonat, Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, Tensid sowie gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile, sollte der Nachteil der Ausbildung von Kalkbelägen, sowohl in der eingesetzten Geschirrspülmaschine als insbesondere auch auf dem gereinigten Spülgut vermieden werden. Dies gelang im wesentlichen durch die Bereitstellung von Reinigungsmitteln, die als Builderkomponente Oxidationsprodukte von Polyglucosanen und/oder deren lösliche Salze enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Geschirrspülmittel mit ausgewähltem Builder-System

Die Erfindung betrifft ein festes Geschirrspülmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

Mittel der neuesten phosphatfreien Generation für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten neben oberflächenaktiven Stoffen Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis und eine relativ komplex aufgebaute Builderkombination aus Alkalicarbonaten und organischen Komplexbildnern. Zu den bisher eingesetzten organischen Komplexbildnern gehören Organophosphonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und insbesondere polymere Polycarbonsäuren, die oft in Abmischung mit niedermolekularen Polyhydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure, eingesetzt werden, beziehungsweise deren wasserlösliche Salze. Zusätzlich ist in der Regel als weitere Builderkomponente Alkalisilikat vorhanden. Derartig zusammengesetzte Mittel weisen häufig, insbesondere bei relativ hohen Wasserhärten, den Nachteil der Ausbildung von Kalkbelägen, sowohl in der eingesetzten Geschirrspülmaschine als insbesondere auch auf dem gereinigten Spülgut, auf.

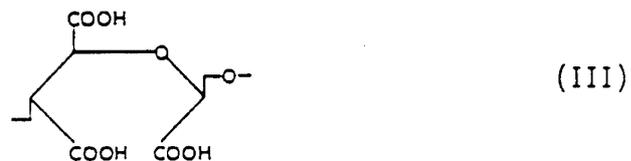
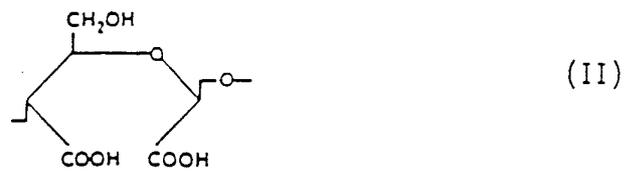
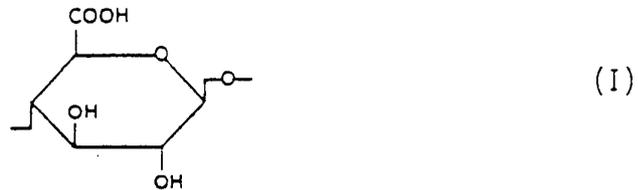
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Einsatz einer Builderkombination, welche bestimmte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen enthält, eine Inhibierung der durch das Geschirrspülmittel in Verbindung mit den Härtebestandteilen des Wassers verursachten Belagsbildung erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein festes, niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend organischen wasserlöslichen Builder, Alkalicarbonat, Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, Tensid sowie gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Builderkomponente Oxidationsprodukte von Polyglucosanen und/oder deren lösliche Salze enthält.

Unter Oxidationsprodukten von Polyglucosanen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere aus Monosacchariden verstanden, die wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten mit einer, zwei oder

- 2 -

drei Carboxylgruppen pro Einheit bestehen. Diese oxidierten Anhydroglucoseeinheiten entsprechen den Konstitutionsformeln I, II oder III:



Zur Herstellung derartiger Polysaccharid-Derivate durch oxidative Behandlung von beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. S. 2042 ff, insbesondere S. 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und S. 2166 ff (Oxidierete Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10), die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O S. 262 bis 265, sowie auf die europäischen Patentanmeldungen EP 425 369, EP 455 522 und EP 472 042.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr un-

...

terschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. S. 2124. Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxygruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. S. 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheit zur Carboxygruppe bewerkstelligen. Von diesem Wissen des Standes der Technik geht die erfindungsgemäße Lehre aus.

So können beispielsweise Monocarboxylstärken mit frei wählbarem Umsatzgrad der primären Alkoholgruppen durch deren selektive Oxidation mit Stickstoffdioxid bei niedrigen Temperaturen auch ohne Hilfsmittel, zum Beispiel Lösungsmittel oder Katalysatoren, hergestellt werden. Dabei ist auch die nahezu quantitative weitgehend selektive Umsetzung der Bausteine des Stärkemoleküls möglich.

Für den erfindungsgemäßen Zweck des Einsatzes solcher Naturstoffderivate als Builder in den geschilderten Mitteln ist allerdings eine solche quantitative Umsetzung nicht erforderlich. Wesentlich ist vielmehr das Zusammenspiel der zwei folgenden Parameter: Hinreichende Umwandlung der primären Alkoholgruppierungen zu Carboxygruppen, sowie andererseits Regulierung des mittleren Molekulargewichts des natürlichen Polyglucosan-Moleküls zu hinreichend abgebauten Teilstücken. Der erste dieser beiden Parameter dürfte für die Interaktion beispielsweise mit den Härtebildnern funktionelle Bedeutung besitzen, während das hinreichend eingeschränkte mittlere Molekulargewicht der modifizierten Polyglucosan-Bausteine unter anderem wichtig sein kann für die hinreichende Löslichkeit des Builders unter Einsatzbedingungen.

Zu diesen beiden Parametern gilt im einzelnen das folgende:

Die bevorzugte Untergrenze für den Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I, II und/oder III in den Polyglucosanderivaten liegt

bei etwa 25 Mol-%, vorzugsweise bei wenigstens etwa 35 Mol-% bis 40 Mol-%. Die nahezu quantitative Umwandlung einer, zweier oder dreier Alkoholgruppen in Carboxygruppen ist möglich, so daß sich als Obergrenze für den entsprechenden Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten 95 Mol-% bis etwa 100 Mol-% ergeben. Für den praktischen Einsatz können entsprechende Oxidationsprodukte besonders geeignet sein, die durch Gehalte im Bereich von etwa 35 Mol-% bis 80 Mol-% an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gekennzeichnet sind, wobei in einer wichtigen Ausführungsform deren Gehalt im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 60 Mol-% liegt.

Insbesondere auf dem Gebiet der Stärke-Derivatisierung im erfindungsgemäßen Sinne hat sich gezeigt, daß im Rahmen der oxidativen Behandlung der üblicherweise beschränkte Wassermengen enthaltenden Trockenstärke mit NO₂ und gegebenenfalls Überführung der Oxidationsprodukte in wasserlösliche Salze neben der weitgehend selektiven Oxidation der primären Alkoholgruppen ein Abbau der Molmasse des Stärkemoleküls in solchem Ausmaß stattfindet, daß die anfallenden derivatisierten Polyglucosane als Builder besonders geeignet sind und wäßrige Lösungen mit Viskositäten im oben genannten Bereich ergeben.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäß einzusetzenden oxidierten Polyglucosane im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I und weisen mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 auf.

Die Builderkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Definition wird in den Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Mittel, eingesetzt. Zweckmäßig können häufig Mengen im Bereich von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% sein. Dabei ist sowohl der Einsatz in Form der freien Carbonsäure als auch der neutralisierten Form, insbesondere der Alkalisalze, möglich. Bei Verwendung der freien Carbonsäure bilden sich die Alkalisalze in der Regel unter den Anwendungsbedingungen.

Die Zusammensetzung der Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel für Geschirr enthalten als Hauptbestandteile Tenside, die Builderkomponente im erfindungsgemäßen Sinne, Peroxybleichmittel und die üblichen sonstigen Geschirrspülmittelbestandteile, wie Enzyme, Farb- und Duftstoffe, Alkalisierungsmittel, wie lösliche Alkalisilikate, sowie gegebenenfalls Neutralsalze und Wasser.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) und das Natriumperborat-Monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$) oder persaure Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Geeignete Bleichaktivatoren für diese Oxidationsmittel sind insbesondere die mit H_2O_2 organische Persäuren bildenden N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin. Der Gehalt der Geschirrspülmittel an Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis beträgt vorzugsweise etwa 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines Bleichaktivators.

Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden liegt im allgemeinen zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-% und kann vorzugsweise 0,8 bis 3 Gew.-% betragen. Übliche Tenside für Reinigungsmittel zählen zu den Gruppen der anionischen, der nichtionischen und/oder der zwitterionischen Tenside, wobei der Einsatz von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden bevorzugt ist. Als Anionentenside kommen insbesondere Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen in Betracht. Als Tenside vom Sulfonattyp werden beispielsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Ester von alpha-Sulfofettsäuren oder alpha-Sulfofettsäure-disalze eingesetzt. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d.h. aus C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen oder aus C₁₀₋₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Ketten-

länge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten Alkohole kommen in Betracht.

Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 20 Mol EO an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide und Alkansulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen Niotensiden aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül, insbesondere dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Geschirreinigungsmittel der Erfindung nicht mehr als 10 Gew.-% wasserlösliche organische Komplexbildner bzw. Co-Builders aus der Gruppe der synthetischen polymeren Polycarboxylate, unter denen die Salze von Polymerisationsprodukten ungesättigter Carbonsäuren verstanden werden und zu denen beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleinate oder Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid gehören. Derartige Substanzen fehlen in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise ganz. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel sind weitere Komplexbildner wie Citronensäure bzw. Alkalicitrate und/oder die Salze der Nitrilotriessigsäure nicht oder höchstens in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-%, enthalten.

Zu den üblichen in festen Geschirrspülmitteln eingesetzten Alkalisierungsmitteln zählen neben den Alkalicarbonaten die Alkalisilikate. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1,5 bis 1:2,5. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Handels-

namen Portil^(R) im Handel erhältlich. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalisilikaten kann bis zu 30 Gew.-% betragen, bezogen auf wasserfreie Substanz. Gehalte an amorphem Natriumsilikat im Bereich unter 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% sind bevorzugt. Alkali-carbonat ist vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, wobei zumindest ein Teil des Carbonats durch Hydrogencarbonat, dessen Gehalt dann vorzugsweise 30 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, beträgt, ersetzt werden kann.

Die zuvor bereits erwähnten sonstigen Reinigungsmittel-Bestandteile, die üblicherweise jeweils nur in kleinen Mengen vorliegen, können insbesondere bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% ausmachen. Zu diesen Kleinkomponenten gehören beispielsweise weitere organische Builderkomponenten, Schauminhibitoren und Enzyme von der Art der Proteasen, Amylasen, Lipasen und/oder Cellulasen sowie nicht als Kristallwasser gebundenes oder in ähnlich fester Form mit den Bestandteilen assoziiertes Wasser. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/ oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein und werden vorzugsweise in Mengen von insgesamt nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4 Gew.-% eingesetzt. Geeignete nicht-tensidartige und bevorzugt eingesetzte Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure. Möglich ist auch der schauminhibierende Einsatz langkettiger Seifen. Geeignet können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren sein, z.B. solche aus Siliconen und Paraffinen oder Wachsen. Bevorzugt sind diese Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die erfindungsgemäßen festen, schütffähigen Geschirrspülmittel liegen bevorzugt als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem

Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit 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, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm auf.

Die in den Rahmen der Erfindung fallende Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von bevorzugt 750 bis 1.000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Als Flüssigphase werden in der ersten Verfahrensteilstufe insbesondere die unter Normalbedingungen flüssigen Tensidverbindungen - insbesondere also die entsprechenden Niotenside - sowie gewünschtenfalls weitere Flüssiganteile der Gesamtrezeptur eingesetzt. In Betracht kommen hier die in Trägerflüssigkeiten gelösten Duftstoffe und/oder begrenzte Mengen an Wasser bzw. wäßrigen Lösungen von Mischungskomponenten des angestrebten Geschirrspülmittels.

In der ersten Teilstufe des erfindungsgemäßen Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen Niotensiden und der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätz-

lichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichten etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

In einer anderen Ausführungsform wird auf eine stärkere Agglomeration unter Ausbildung schwerer Agglomeratteilchen Wert gelegt. Hierbei kann der Einsatz größerer Flüssigkeitsmengen zweckmäßig bzw. notwendig sein, wobei dann bereits größere Mengen der zu vereinigenden Komponenten zusammen mit der Builderkomponente der Vormischung unterworfen werden können. Hier kann beispielsweise die Builder-Komponente mit Alkalicarbonat und wenigstens einem Anteil des feinteiligen festen Alkalisilikats vermischt und durch Zugabe von beschränkten Mengen an Wasser und/oder wäßrigen Alkalisilikatlösungen verdichtend agglomert werden. Wird beispielsweise in einem Lödige-Pflugscharmischer mit Messerkranz gearbeitet, so fallen in der in den nachfolgenden Beispielen im einzelnen angegebenen Arbeitsweise schwere Granulate mit Schüttgewichten im Bereich bis 950 g/l an.

Wird im Rahmen dieses Granulationsverfahrens Wasser in solchen Mengen als Hilfsflüssigkeit mitverwendet, daß eine Restfeuchte des Fertigprodukts den Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-% überschreitet, so kann es zweckmäßig sein, die gebildeten Vorgranulate einer Zwischentrocknung zu unterwerfen. Geeignet ist hierzu beispielsweise die Trocknung in der Wirbelschicht. In aller Regel reicht eine solche Trocknungsbehandlung mit Guttemperaturen im Bereich um etwa 80 °C für einen begrenzten Zeitraum - beispielsweise 10 bis 15 Minuten - um die gewünschte Restfeuchte im Produkt innerhalb des Bereichs von etwa 4 bis 7 Gew.-% einzustellen.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulat Körnern zweckmäßig sein, durch Abpulvern der Oberfläche des gebil-

deten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver beziehungsweise pulverförmigem Alkalicarbonat.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Herstellung der oxidierten Polyglucosane

275,2 g Kartoffelstärke (1,6 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in 825 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in einen 2 l-Rührautoklaven überführt. Nach Evakuieren des Autoklaven und Spülen mit Stickstoff wurden 73,6 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,8 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C aufgeheizt. Der Innendruck im Autoklaven betrug 0,5 bar (eingestellt mit Stickstoff). Durch Aufdrücken von Sauerstoff wurde innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ein Innendruck von 2 bar eingehalten, der innerhalb der nächsten Stunde auf 6 bar angehoben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war kein Sauerstoffverbrauch, merklich am Druckabfall, mehr festzustellen. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur gekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch mit 1 l entmineralisiertem Wasser versetzt. Die Suspension des Oxidationsproduktes wurde über eine Glasfilternutsche filtriert. Das Produkt wurde zunächst mit Aceton, anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen, mit Aceton entwässert und getrocknet (70 °C, Vakuumtrockenschrank). Man erhielt 256 g weißes, pulverförmiges Polycarboxylat **B1** mit einer Säurezahl von 324, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1 Carboxylgruppe pro Anhydroglucoseeinheit. Das Produkt wies eine reduzierte Viskosität (η_{red}) von 3 ml/g gemessen an der 2 gewichtsprozentigen Lösung des Natriumsalzes in 1N wäßriger Natriumnitratlösung bei 20 °C, auf.

Beispiel 2

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Rohstoffe wurden in den dort aufgeführten Mengen (Gew.-%, bezogen jeweils auf fertiges Mittel) in einem Lödige-Mischer mit Messerkranz vermischt. Man erhielt die erfindungsgemäßen Mittel **M1** bis **M6** unter Einsatz des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polycarboxylats **B1** und zum Vergleich die nicht erfindungsgemäßen Mittel **V1** und **V2**.

...

Tabelle 1: Zusammensetzung der Reinigungsmittel (Gew.-%)

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	V1	V2
B1	30	30	8	10	30	30	-	-
Na-Citrat ^{a)}	-	-	30	30	-	-	30	30
Polycarboxylat ^{b)}	8	-	-	-	10	-	8	10
Na-Disilikat	20	20	20	-	-	-	20	-
Na-Carbonat	30	38	30	13	13	13	30	13
Na-Hydrogencarbonat	-	-	-	36	36	46	-	36
Na-Perborat ^{c)}	7	7	7	5	5	5	7	5
TAED	2	2	2	2	2	2	2	2
Niotensid ^{d)}	2	2	2	1	1	1	2	1
Enzym ^{e)}	1	1	1	3	3	3	1	3

a) Trinatriumcitrat Dihydrat

b) Na-Poly(acrylat/maleinat) (Sokalan^(R) CP 5, Hersteller BASF)

c) Monohydrat

d) Plurafac^(R) LF 403 (Hersteller BASF)

e) 1:1-Gemisch aus Protease- (BLAP^(R) 140, Hersteller Biozym) und Amylase-Granulat (Termamyl^(R) 60 T, Hersteller Novo)

Beispiel 3

Die Reinigungsleistung der Mittel gemäß Beispiel 2 wurde in einer Geschirrspülmaschine (Miele G531; Programm Universal 55) bei Dosierungen von jeweils 20 g in 7 l Wasser mit 16 °dH im Reinigungsgang getestet (Anschmutzungen, wie bei Th. Altenschöpfer, SÖFW 98 (1972) 763-765, beschrieben, Tee, Milch, Hackfleisch, Pudding, Fettstift, Stärke, Haferflocken). Die erfindungsgemäßen Mittel M1 bis M6 wiesen insbesondere bei der Entfernung der Stärke- und Haferflocken-Anschmutzungen eine überlegene Reini-

gungsleistung auf und zeigten bei den übrigen Anschmutzungen eine den Vergleichsprodukten **V1** oder **V2** vergleichbare Reinigungsleistung.

In einer Geschirrspülmaschine Bosch S 712 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel in 6,2 l Wasser mit 16 °dH, Betriebstemperatur 50 °C) wurde unter Zusatz von 50 g pumpbarer Anschmutzungen (Gemisch aus Ketchup, Bratensoße, Senf, Kartoffelstärke, Eigelb, Milch, Margarine) die Belagsbildung über 10 Spülgänge der Mittel gemäß Beispiel 2 getestet. Auf einer Skala von 1 (= kein Belag) bis 10 (= sehr starker Belag) erreichten die erfindungsgemäßen Mittel **M1** bis **M3** die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Werte für die Belagsbildung in der Maschine (Wert A) bzw. die Belagsbildung auf dem Spülgut (Porzellan/Glas/Besteck; Wert B). Diese Werte lagen in allen Fällen signifikant besser als die Werte für das Vergleichsprodukt **V1**. Ebenso lagen die Werte der Mittel **M4** bis **M6** signifikant besser als die Werte des ähnlich aufgebauten Vergleichsprodukts **V2**.

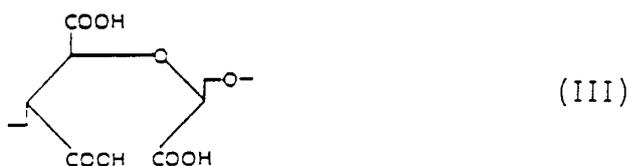
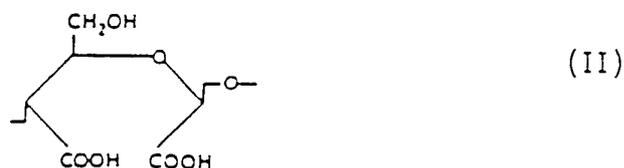
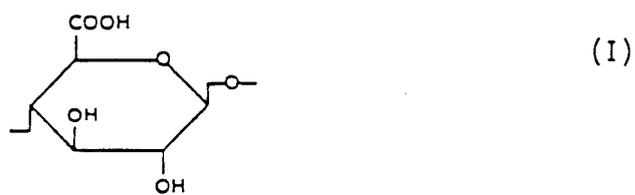
Tabelle 2: Belagsbildung unter Verwendung der Reinigungsmittel

Mittel	Belag A	Belag B
M1	n.b.	6,5
M2	6,0	4,5
M3	5,0	3,5
M4	3,5	4,0
M5	5,5	4,5
M6	3,0	3,0
V1	6,5	7,0
V2	6,0	5,8

n.b: nicht bestimmt

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Festes, niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend organischen wasserlöslichen Builder, Alkalicarbonat, Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, Tensid sowie gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builderkomponente Oxidationsprodukte von Polyglucosanen und/oder deren lösliche Salze enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsprodukt ein Polymer aus Anhydroglucoseeinheiten ist, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,



mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formeln I, II und/oder III in den Polyglucosanderivaten bei mindestens 25 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 35 Mol-% und vorzugsweise bei wenigstens 40 Mol-% liegt,

wobei die Obergrenze des Gehalts bei etwa 100 Mol-%, insbesondere 95 Mol-% liegt.

4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bestehen und mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 aufweisen, und/oder deren lösliche Salze enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Builder auf Basis der selektiv oxidierten Polyglucosane in Mengen von 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 10 Gew.-% wasserlöslicher organischer Komplexbildner aus der Gruppe der synthetischen polymeren Carboxylate enthält und vorzugsweise wenigstens weitgehend frei von diesen ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Komplexbildner wie Citronensäure bzw. Alkalicitrate und/oder die Salze der Nitrilotriessigsäure nicht oder höchstens in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-%, enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es
15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Oxidationsprodukte von Polyglucosanen,
10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkali-carbonat und/oder -hydrogencarbonat,
5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkaliperborat und/oder -percarbonat,
2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Bleichakti-vator,
0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-% Tensid, insbe-sondere nichtionisches Tensid,
bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat,
nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Enzym,

- 16 -

nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Duftstoff enthält.

9. Pulver- oder granulatförmiges Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.
10. Tablettenförmiges Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa erhältlich ist.
11. Verfahren zur Herstellung von Mitteln nach Anspruch 9 in Pulver- und/oder Granulatform mit Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1.000 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte vermischt, gewünschtenfalls einen Überschuß von Feuchtigkeit abtreibt und nachfolgend mit den weiteren Komponenten des Geschirrspülmittels vereinigt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigphase in der ersten Verfahrensteilstufe flüssige Tensidverbindungen, insbesondere entsprechende Niotenside, Lösungen von Duftstoffen in Trägerflüssigkeiten und/oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen von Mischungskomponenten, insbesondere wäßrige Alkalisilikatlösungen, einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Rahmen einer Granulierung des Wirkstoffgemisches ein abschließendes Abpudern und Verrunden des Granulats mit pulverförmigen Alkalisilikat und/oder Alkalicarbonat erfolgt.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02252A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D3/22 C11D17/06 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29 April 1993 see page 13 - page 14; claims; examples ---	1-7,9
P,X	EP,A,0 542 496 (PROCTER & GAMBLE) 19 May 1993 see page 3, line 44 - page 4, line 10; example IX see page 2, line 21 - line 22 ---	1,2,5-7
P,X	EP,A,0 511 081 (ROQUETTE FRERES) 28 October 1992 see page 18 ---	1,5-7
X	EP,A,0 472 042 (FERTEC FERUZZI) 26 February 1992 cited in the application see example 9 --- -/--	1,5-7

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1993

Date of mailing of the international search report

22.12.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/02252

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 629 121 (I. ELBIT) 21 December 1971 see column 12, line 41 - line 43; example 2 ---	1
A	WO,A,91 15568 (HENKEL) 17 October 1991 see examples ---	1,10
A	WO,A,92 01035 (PROCTER & GAMBLE) 23 January 1992 see page 12, line 1 - line 9; example 2 -----	1,11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A- 4134914	29-04-93
EP-A-0542496	19-05-93	NONE	
EP-A-0511081	28-10-92	FR-A- 2675514 JP-A- 5117688	23-10-92 14-05-93
EP-A-0472042	26-02-92	AU-B- 639193 AU-A- 8136091 CA-A- 2048064 JP-A- 4233901	15-07-93 20-02-92 14-02-92 21-08-92
US-A-3629121	21-12-71	SE-B- 386457	09-08-76
WO-A-9115568	17-10-91	DE-A- 4010524 EP-A- 0523095	10-10-91 20-01-93
WO-A-9201035	23-01-92	EP-A- 0554256	11-08-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C11D3/22 C11D17/06 C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29. April 1993 siehe Seite 13 - Seite 14; Ansprüche; Beispiele ---	1-7,9
P,X	EP,A,0 542 496 (PROCTER & GAMBLE) 19. Mai 1993 siehe Seite 3, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 10; Beispiel IX siehe Seite 2, Zeile 21 - Zeile 22 ---	1,2,5-7
P,X	EP,A,0 511 081 (ROQUETTE FRERES) 28. Oktober 1992 siehe Seite 18 ---	1,5-7
X	EP,A,0 472 042 (FERTEC FERUZZI) 26. Februar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 9 ---	1,5-7
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Dezember 1993		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22. 12. 93
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pffannenstein, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 629 121 (I. ELBIT) 21. Dezember 1971 siehe Spalte 12, Zeile 41 - Zeile 43; Beispiel 2 ---	1
A	WO,A,91 15568 (HENKEL) 17. Oktober 1991 siehe Beispiele ---	1,10
A	WO,A,92 01035 (PROCTER & GAMBLE) 23. Januar 1992 siehe Seite 12, Zeile 1 - Zeile 9; Beispiel 2 -----	1,11,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A- 4134914	29-04-93
EP-A-0542496	19-05-93	KEINE	
EP-A-0511081	28-10-92	FR-A- 2675514 JP-A- 5117688	23-10-92 14-05-93
EP-A-0472042	26-02-92	AU-B- 639193 AU-A- 8136091 CA-A- 2048064 JP-A- 4233901	15-07-93 20-02-92 14-02-92 21-08-92
US-A-3629121	21-12-71	SE-B- 386457	09-08-76
WO-A-9115568	17-10-91	DE-A- 4010524 EP-A- 0523095	10-10-91 20-01-93
WO-A-9201035	23-01-92	EP-A- 0554256	11-08-93