

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 753 046 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(21) Anmeldenummer: **95914299.3**

(22) Anmeldetag: **23.03.1995**

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/386**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/01094

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/27029 (12.10.1995 Gazette 1995/43)

(54) **LIPASEHALTIGES TEXTILWASCHMITTEL**
LIPASE-CONTAINING TEXTILE DETERGENT
DETERGENT A BASE DE LIPASES

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

(30) Priorität: **31.03.1994 DE 4411349**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **KOTTWITZ, Beatrix**
D-40593 Düsseldorf (DE)
• **POETHKOW, Jörg**
D-40229 Düsseldorf (DE)

• **UPADEK, Horst**
D-40883 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 218 272 EP-A- 0 334 462
EP-A- 0 368 589 EP-A- 0 407 225
EP-A- 0 571 982 WO-A-90/10695
WO-A-91/16423 WO-A-93/23516
WO-A-94/25578 WO-A-94/26861
US-A- 4 933 287

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 753 046 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Waschmittel, die neben üblichen Bestandteilen eine bestimmte Lipase aus *Pseudomonas alcaligenes* oder *Pseudomonas pseudoalcaligenes* enthalten.

Waschmittel und Waschhilfsmittel, die Enzyme enthalten, sind seit langer Zeit bekannt. Im Zusammenhang mit Waschmitteln, welche Lipase als fettenfernehmenden Wirkstoff enthalten, sei beispielsweise auf die europäischen Patentanmeldungen EP 478 050, betreffend ein vorzugsweise flüssiges Waschmittel mit Lipase und einem Stabilisator, der mit der katalytisch aktiven Stelle des Enzyms reversibel komplexiert, EP 468 102, betreffend Waschmittel mit anionischem und/oder nichtionischem Tensid und Lipase aus *Pseudomonas plantarii* sowie gegebenenfalls Builder, EP 381 431, betreffend wäßrige Flüssigwaschmittel mit bestimmter Lipase, 0,1-10 % Polyalkylenglykolether und 5-35 % Tensid sowie gegebenenfalls Protease, EP 376 705, betreffend Flüssigwaschmittel mit 10-90 % Tensid, welches zu mindestens 50 % aus Niotensid besteht, 1-10 % C₁₋₄-Alkohol, 0,1-5 % C₁₋₃-Carbonsäure, Lipase und Protease, EP 373 850, betreffend ein Waschmittel, das neben üblichen Bestandteilen 1-60 Gew.-% Tenside, welche ein primäres Alkylsulfat enthalten, und eine Lipase in bestimmten Mengen enthält, EP 368 589, betreffend granulare Waschmittel mit Lipase, 6-35 Gew.-% seifenfreiem anionischen und/oder nichtionischem Tensid und mindestens 45 Gew.-% Builder, der zu mindestens 28 Gew.-% aus Na-Zeolith, Citrat, Carbonat und/oder Schichtsilikat besteht, und EP 341 999, betreffend lipasehaltige Mittel mit einer Tensidzusammensetzung, die anionische Tenside und nichtionische Tenside enthält, welche aus Alkylenoxidaddukten an Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden und Fettaminen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül ausgewählt werden, wobei der Gehalt derartiger Niotenside, in denen höchstens 5 Alkoxylatgruppen pro Molekül enthalten sind, mindestens 30 % beträgt, und in denen der Gesamtgehalt an Tensid 1 bis 30 Gew.-% beträgt, sowie auf die internationale Patentanmeldung WO 93/23516, betreffend teilchenförmige Waschmittel mit 0,00025-0,015 Gew.-% Lipase aus *Humicola*, *Thermomyces* oder *Pseudomonas* und 0,5-10 Gew.-% Alkyl-Alkoxysulfaten oder Polyhydroxyfettsäureamiden sowie 2-30 Gew.-% weiterer Anion- oder Niotenside, verwiesen.

Trotz dieses umfangreichen Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an Lipasen mit besserer Wirksamkeit und/oder besserer Verträglichkeit gegenüber den sonstigen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln. In neuerer Zeit ist man neben der Suche nach neuen natürlichen Lipasen bestrebt, die in der Natur, insbesondere in Mikroorganismen, vorkommenden Lipasen auf gentechnischem Wege beziehungsweise durch Proteinengineering im Hinblick auf ihre Leistung und ihre Stabilität optimierend zu verändern. Neben dem Handelsprodukt Lipolase®, einer Lipase aus dem Pilz *Humicola lanuginosa*, sind insbesondere auch aus bakteriellen Quellen, insbesondere aus *Pseudomonas*-Bakterien isolierbare Lipasen beschrieben worden.

So ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 eine Lipase aus einem bestimmten *Pseudomonas alcaligenes* Stamm bekannt, die ein pH-Optimum von ca. 10 und ein Molekulargewicht von etwa 88 kD aufweist. In der europäischen Patentanmeldung EP 571 982 wird eine aus einem bestimmten *Pseudomonas mendocina* gewinnbare Lipase beschrieben, die ein pH-Optimum im Bereich von 7 bis 9,5 aufweist, ein Molgewicht von 28 ± 2 kD und einen isoelektrischen Punkt bei 4,5 ± 1,5 besitzt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 385 401 sind aus bestimmten *Pseudomonas*-Stämmen gewinnbare Lipasen bekannt, die Molekulargewichte zwischen 10 000 und 40 000 und ein pH-Optimum im Bereich von etwa 9 bis 10,5 besitzen. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 933 287 offenbart eine Lipase aus *Pseudomonas pseudoalcaligenes* und deren Einsatz im Waschmitteln. Die europäische Patentanmeldung EP 0 218 272 betrifft Lipasen aus bestimmten *Pseudomonas pseudoalcaligenes*-Stämmen, aus *Pseudomonas stutzeri* und *Acinetobacter calcoaceticus* und deren Verwendung in Waschmitteln. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 334 462 sind Lipasen aus gentechnisch modifizierten *Pseudomonas species* und deren Einsatz in Waschmitteln bekannt, in denen synthetisches Aniontensid fehlt oder lediglich Alkylbenzolsulfonat enthalten ist.

Vor diesem Hintergrund des Standes der Technik hatte es sich die Anmelderin zum Ziel gesetzt, ein lipasehaltiges Waschmittel zu entwickeln, welches bei möglichst geringem Lipasegehalt eine Leistung aufweist, die derjenigen eines Mittels, das übliche Lipasen, insbesondere die gleichsam den Standard darstellende Lipolase® enthält, zumindest nicht nachsteht.

Dies gelang durch den Einsatz bestimmter Lipasen aus *Pseudomonas alcaligenes* oder *Pseudomonas pseudoalcaligenes*.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Textilwaschmittel, enthaltend neben üblichen Bestandteilen eine lipolytisch wirksame Menge einer gentechnisch veränderten Lipase aus *Pseudomonas alcaligenes* oder *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, die ein Molekulargewicht von 30 kD bis 32 kD aufweist, einen isoelektrischen Punkt im Bereich von 4,5 bis 6 und eine spezifische Aktivität von 900 DLU/mg bis 1000 DLU/mg besitzt und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonatyp, welches kein Alkylbenzolsulfonat ist, enthält.

Zu den obengenannten gentechnisch veränderten Lipasen gehören insbesondere solche, bei denen auf gentechnischem Wege, das heißt durch Klonen des für die Lipase kodierenden Gens aus dem Wildtyp-Mikroorganismus, Mutieren dieses Gens in vitro oder in vivo und Expression des Enzyms durch Reklonen des mutierten Gens in einer

geeigneten Gastzelle, wobei üblicherweise Pilze (zum Beispiel Aspergillus) oder Bakterien (zum Beispiel Bacillus, E. coli oder Pseudomonas) zum Einsatz kommen, Aminosäuren des Wildtyp-Enzyms derart ausgetauscht worden sind, daß unter Waschbedingungen aktivere und/oder stabilere Enzyme resultieren. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang der Austausch oxidationsanfälliger Aminosäuren, wie Methionin, gegen oxidationsstabilere Aminosäuren, wie insbesondere Asparagin, Asparaginsäure, Leucin, Alanin, Phenylalanin, Valin oder Serin. Vorzugsweise handelt es sich bei den gentechnisch veränderten Lipasen um ein Enzym, bei dem das Methionin an Position 21 des Wildtyps aus Pseudomonas pseudoalcaligenes durch eine vorgenannte oxidationsstabilere Aminosäure, insbesondere Leucin oder Alanin, ausgetauscht worden ist. Solche Enzyme und ihre Herstellung werden zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 94/25578 beschrieben.

Die Einheit DLU für die lipolytische Aktivität beruht auf der enzymatischen Spaltung von 1,2-0-Dilauryl-rac-glycerol-3-glutarsäure-resorufin-ester, wodurch Glutarsäure und Resorufin freigesetzt werden. Die optische Dichte des resultierenden roten Resorufins, die photometrisch bestimmt werden kann, ist ein Maß für die Enzymaktivität. Die Methode unter Verwendung eines Abbott^(R)-Analyzers ist beschrieben in der Analysenmethode Nr. 61722 der Firma Gist-Brocades. Eine übliche alternative Einheit für die lipolytische Aktivität stellt die Internationale Lipase Unit (ILU) dar, zu deren Bestimmung die Hydrolyse von Olivenöl bei 30 °C (10 % Olivenöl in Tris-Puffer pH 9 in Gegenwart von 20 mM Natriumchlorid und 10 mM Calciumchlorid) gemessen wird. 1 ILU ist definiert als die Enzymmenge, die man benötigt, um unter diesen Bedingungen 1 µmol Fettsäure pro Minute freizusetzen.

Erfindungsgemäß brauchbare Lipasen weisen normalerweise Aktivitäten von etwa 5000 ILU bis 10 000 ILU, insbesondere 6000 ILU bis 8000 ILU, jeweils pro mg Protein, auf. Vorzugsweise weist die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Lipase eine spezifische Aktivität im Bereich von 910 DLU/mg bis 990 DLU/mg, insbesondere 925 DLU/mg bis 965 DLU/mg auf. Besonders bevorzugt ist der Einsatz des Enzyms Lipomax^(R) der Firma Gist-Brocades, das eine spezifische Aktivität von 940 DLU/mg besitzt, einen isoelektrischen Punkt von 5,1 und eine Molmasse von 30 323 aufweist.

Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine lipolytische Aktivität im Bereich von 5 000 DLU/100 g bis 25 000 DLU/100 g, insbesondere von 6 500 DLU/100 g bis 17 500 DLU/100 g aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Lipasen mit den oben angegebenen Eigenschaften die Wirkung bestimmter anderer Waschmittelinhaltsstoffe synergistisch beeinflussen und daß umgekehrt die lipolytische Wirkung der Lipase durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe synergistisch verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei nichtionischen Tensiden, bei schmutzablösevermögenden Copolyestern, insbesondere solchen mit Terephthalsäureeinheiten, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierten Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, bei proteolytischen Enzymen und bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, allerdings nicht oder nur wenig ausgeprägt bei Alkylbenzolsulfonaten, auf, weshalb erfindungsgemäße Mittel derartige Inhaltsstoffe bevorzugt enthalten.

Eine bevorzugte Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel umfaßt die Anwesenheit von Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Mittels enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Tetrahydrat, Alkaliperborat-Monohydrat und/oder Alkalipercarbonat, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Schließlich umfaßt eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Mittels die Anwesenheit von schmutzablösevermögenden Substanzen auf Basis von Copolyestern aus Dicarbonsäuren und Glykolen, die insbesondere in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten sein können.

Oft als "soil-release"-Wirkstoffe bezeichnete schmutzablösevermögende Substanzen, die wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksam sind, aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglyko-

leinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Derartige soil-release-Polyester sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die synthetischen Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel. Als für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/6984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^1$, in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere

zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R¹ der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R¹=Dodecyl und R¹=Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung P 43 00 772.4 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil[®] im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung erfindungsgemäßer Mittel bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1}·yH₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅·yH₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Einstellung eines gewünschtenfalls sauren oder schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung feste anorganische und/oder organische Säuren beziehungsweise saure Salze, beispielsweise Alkalihydrogensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutarsäure sowie deren Gemische, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Amino-hydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyposphonsäuren, Vergauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lö-

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35

zungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile auf jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylen- glykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln, vorhandenen üblichen Enzymsta- bilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der eu- ropäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelför- migen erfindungsgemäßen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trä- gersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrie- ben.

Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlösli- chen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxyme- thylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Die als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Mittel in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmit- teln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percar- bonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbe- sondere bis zu 15Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O- Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin, acylier- te Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopipera- zine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbon- säureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Penta- acetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylthyldiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt ist. In erfindungs- gemäßen Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Als zusätzlich zu Lipase gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Amylasen und Cellulasen sowie deren Gemische in Frage. Vorzugsweise werden aus Pilzen oder Bakte- rienstämmen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus und Streptomyces griseus gewonnene enzy-

matische Wirkstoffe eingesetzt.

Zu den einsetzbaren Proteasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich, beispielsweise die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP 416 967 oder EP 394 352 bekannten Proteasen. Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 PE/g bis 7 500 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), insbesondere 125 PE/g bis 5000 PE/g und besonders bevorzugt 150 PE/g bis 4 500 PE/g aufweist. Brauchbare Proteasen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Namen BLAP^(R), Savinase^(R), Esperase^(R), Maxatase^(R), Optimase^(R), Alcalase^(R), Durazym^(R) oder Maxapem^(R).

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Amylasen gehören die aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Brauchbare Handelsprodukte sind beispielsweise Termamyl^(R) und Maxamyl^(R). Amylase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 0,01 KNU/g bis 2 KNU/g ("Kilo-Novo-Units" pro Gramm gemäß der Standard-Methode der Firma Novo, wobei 1 KNU die Enzymmenge ist, die 5,26 g Stärke bei pH 5,6 und 37 °C abbaut, basierend auf der von P. Bernfeld in S.P. Colowick und N.D. Kaplan, Methods in Enzymology, Band 1, 1955, Seite 149 beschriebenen Methode), insbesondere 0,015 KNU/g bis 1,8 KNU/g und besonders bevorzugt 0,03 KNU/g bis 1,6 KNU/g aufweist.

Ebenso gehört die erfindungsgemäß brauchbare Cellulase zu den aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzymen, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich von 6 bis 9,5 aufweisen. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g ("International Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Na-Carboxymethyl-cellulose bei pH 9,0 und 40 °C, wie in Agric. Biol. Chem. 53, 1275 (1989) von S. Ito et al. beschrieben), insbesondere 0,07 IU/g bis 1,4 IU/g und besonders bevorzugt 0,1 IU/g bis 1,3 IU/g aufweist. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Celluzyme^(R) der Novo Nordisk oder KAC^(R) von Kao.

Die Enzyme können in bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert, in Hüllsubstanzen eingebettet und/oder mit Hilfe von Trägersubstanzen granuliert worden sein, um sie leichter handhabbar zu machen und gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen, wenn sie in teilchenförmige Waschmittel eingearbeitet werden sollen. Die zusätzlich zu Lipase gegebenenfalls enthaltenen Enzyme, insbesondere Protease, sind in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% teilchenförmig konfektioniertes weiteres Enzym, insbesondere Protease, Amylase und/oder Cellulase.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als Feinwaschmittel, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisierungssystem.

Die Herstellung teilchenförmiger erfindungsgemäßer Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der Einzelpartikel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Es ist bevorzugt, die thermisch belastbaren Komponenten in im Prinzip bekannter

Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung in ein Pulverprodukt zu überführen und dieses mit Lipase und gegebenenfalls weiteren enzymatischen Wirkstoffen sowie sonstigen thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere Bleichmittel zu rechnen sind, zu vermischen. Auch die Einarbeitung einzelner Bestandteile durch Zumischen eines diese enthaltenden Granulats beziehungsweise Extrudats den ist möglich und insbesondere zur

Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln mit hohem Schüttgewicht von vorzugsweise 650 g/l bis 900 g/l bevorzugt. Fließfähige und flüssige erfindungsgemäße Mittel können durch einfaches Vermischen der Bestandteile oder deren Vorgemische, die flüssig oder in Wasser bzw. einem vorgesehenen Lösungsmittel gelöst vorliegen können, hergestellt werden.

Beispiele

Beispiel 1

Auf herkömmliche Weise hergestelltes Waschmittel des in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Rezeptur (**V1**) wurde erfindungsgemäß (**M1**) mit Lipomax^(R) CXT-Granulat (Aktivität 31 333 DLU/g, Hersteller Gist-Brocades) und zum Vergleich (**V3**) mit Lipolase^(R) 100 T (Hersteller Novo) vermischt.

Tabelle 1:

Zusammensetzung [Gew.-%]			
	V1	M1	V3
Niotensid ^{a)}	6	6	5
ABS ^{b)}	5	5	5
Alkylsulfat ^{c)}	5	5	5
Seife	1	1	1
Natriumcarbonat	10	10	10
Zeolith Na-A	25	25	25
Natriumsilikat ^{d)}	2	2	2
Natriumsulfat	1	1	1
Polycarboxylat ^{e)}	5	5	5
Natriumperborat ^{g)}	20	20	20
TAED ^{h)}	6	6	6
Protease ⁱ⁾	1	1	1
Schauminhibitor ^{k)}	5	5	5
Lipomax ^(R)	-	0,5	-
Lipolase ^(R)	-	-	0,5
Wasser	auf 100		

a) C_{12/18}-Fettalkohol, 5- bis 7-fach ethoxyliert

b) Na-C_{11/13}-Alkylbenzolsulfonat

c) Lineares C_{16/18}-Alkylsulfat (Sulfo^(R) T, Hersteller Henkel)

d) Verhältnis SiO₂ zu Na₂O : 3,0

e) Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz (Sokalan^(R) CP 5, Hersteller BASF)

g) Tetrahydrat

h) Tetraacetylenylendiamin-Granulat, hergestellt gemäß europäischer Patentschrift EP 037 026

i) Protease-Granulat (BLAP^(R) 140, Hersteller Biozym)

k) 10 Gew.-% Paraffin enthaltendes Schauminhibitor-Konzentrat, Rest Na-Sulfat, Na-Silikat und Na-Carboxymethylcellulose, hergestellt gemäß europäischer Patentanmeldung EP 309 931

Beispiel 2

Zur Überprüfung der Reinigungsleistung der Mittel des Beispiels 1 wurden Waschversuche mit künstlichen An-

schmutzungen unter Anwendungsbedingungen (Trommelwaschmaschine AEG Ökolavamat^(R) 694, 30 °C Waschprogramm, Wasserhärte 16 °d; 3,5 kg normal verschmutzte Wäsche, Dosierung 98 g Waschmittel; Auswertung mittels Remissionsmessung bei 460 nm, ohne UV) durchgeführt. Es ergaben sich die in Tabelle 2 angegebenen Remissionswerte als Durchschnittswerte aus jeweils 3 Bestimmungen.

Tabelle 2:

Remission der gewaschenen Testgewebe [%]		
Mittel	Remission bei Anschmutzung	
	S/H ^{a)}	MK ^{b)}
V1	44,1	56,4
M1	45,3	58,7
V3	44,7	55,7

a) Staub/Hautfett auf Baumwolle

b) Milch/Kakao auf Baumwolle

Man erkennt aus Tabelle 2, daß das erfindungsgemäße Mittel **M1** eine signifikant bessere Reinigungsleistung als das direkt vergleichbaren Mittel **V1** ohne Lipase bzw. als das Mittel **V3** aufweist.

Beispiel 3

Zum Nachweis, daß die erfindungsgemäßen Mittel auch bei praxisnahen natürlichen Anschmutzungen auf Fettbasis überzeugende Leistungen aufweisen, wurden Textilläppchen mit einer definierten Öl- bzw. Fettmenge beaufschlagt, unter den Bedingungen des Beispiels 2 mit den Waschmitteln des Beispiels 1 gewaschen und die noch im Gewebe verbliebene Fett- bzw. Ölmenge nach Trocknen durch Extraktion mit n-Pentan entfernt und ausgewogen. Die ausgewaschene Fettmenge, ein direktes Maß für die Reinigungsleistung des getesteten Mittels, ergibt sich durch Differenzbildung.

Tabelle 3:

Ausgewaschene Fettmenge [mg]		
Mittel	bei Anschmutzung	
	O ^{a)}	P ^{b)}
V1	405	667
M1	489	723
V3	464	685

a) Olivenöl auf Baumwolle

b) Palmöl auf Baumwolle

Auch die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, daß das erfindungsgemäße Mittel **M1** den lipasefreien Mitteln **V1** bzw. **V3** überlegen ist.

Patentansprüche

1. Textilwaschmittel, enthaltend neben üblichen Bestandteilen eine lipolytisch wirksame Menge einer gentechnisch veränderten Lipase aus *Pseudomonas alcaligenes* oder *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, die ein Molekulargewicht von 30 kD bis 32 kD aufweist, einen isoelektrischen Punkt im Bereich von 4,5 bis 6 und eine spezifische Aktivität von 900 DLU/mg bis 1000 DLU/mg besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß es synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, welches kein Alkylbenzolsulfonat ist, enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine lipolytische Aktivität im Bereich von 5 000 DLU/100 g bis 25 000 DLU/100 g, insbesondere von 6 500 DLU/100 g bis 17 500 DLU/100 g aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine gentechnisch veränderte Lipase enthält, bei

welcher Aminosäuren des Wildtyp-Enzyms derart ausgetauscht worden sind, daß ein unter Waschbedingungen aktiveres und/oder stabileres Enzym resultiert.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß oxidationsanfällige Aminosäuren, wie Methionin, gegen oxidationsstabilere Aminosäuren, wie insbesondere Asparagin, Asparaginsäure, Leucin, Alanin, Phenylalanin, Valin oder Serin, ausgetauscht worden sind.
5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lipase ein Enzym ist, bei dem das Methionin an Position 21 des Wildtyps aus *Pseudomonas pseudoalcaligenes* durch Asparagin, Asparaginsäure, Leucin, Alanin, Phenylalanin, Valin oder Serin, insbesondere Leucin oder Alanin, ausgetauscht worden ist
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid, ausgewählt aus den Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%, enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es, als synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%, enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt wird, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es proteolytisches Enzym, insbesondere in einer solchen Menge, daß die Aktivität 100 PE/g bis 7500 PE/g beträgt, und/oder cellulolytisches Enzym, insbesondere in einer solchen Menge, daß die Aktivität 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g beträgt, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Tetrahydrat, Alkaliperborat-Monohydrat und/oder Alkalipercarbonat, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es eine schmutzablösevermögende Substanz auf Basis von Copolyestern aus Dicarbonsäuren und Glykolen, insbesondere in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es teilchenförmig ist und 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -hydrogencarbonat, und/oder bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% teilchenförmig konfektioniertes weiteres Enzym, insbesondere Protease, Amylase und/oder Cellulase, enthält.
14. Pulverförmiges Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator enthält.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es flüssig ist und 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel und/oder bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisierungssystem enthält.

Claims

1. A laundry detergent containing - in addition to typical components - a lipolytically active quantity of a genetically modified lipase from *Pseudomonas alcaligenes* or *Pseudomonas pseudoalcaligenes* which has a molecular weight of 30 kD to 32 kD, an isoelectric point of 4.5 to 6 and a specific activity of 900 DLU/mg to 1,000 DLU/mg, characterized in that it contains synthetic anionic surfactant of the sulfate and/or sulfonate type which is free from alkyl benzenesulfonate.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it has a lipolytic activity of 5,000 DLU/100 g to 25,000 DLU/100 g and, more particularly, in the range from 6,500 DLU/100 g to 17,500 DLU/100 g.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains a genetically modified lipase in which amino acids of the wild type enzyme have been replaced so that an enzyme more active and/or stable under washing conditions is obtained.
4. A detergent as claimed in claim 3, characterized in that oxidation-prone amino acids, such as methionine, have been replaced by amino acids more stable to oxidation, such as in particular asparagine, aspartic acid, leucine, alanine, phenyl alanine, valine or serine.
5. A detergent as claimed in claim 3 or 4, characterized in that the lipase is an enzyme in which the methionine at position 21 of the wild type from *Pseudomonas pseudoalcaligenes* has been replaced by asparagine, aspartic acid, leucine, alanine, phenyl alanine, valine or serine, more particularly by leucine or alanine.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it contains nonionic surfactant selected from fatty alkyl polyglycosides, fatty alkyl polyalkoxylates, more particularly ethoxylates and/or propoxylates, fatty acid polyhydroxyamides and/or ethoxylation and/or propoxylation products of fatty alkyl amines, vicinal diols, fatty acid alkyl esters and/or fatty acid amides and mixtures thereof, more particularly in a quantity of 2% by weight to 25% by weight.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains fatty alkyl sulfate, fatty alkyl ether sulfate, sulfofatty acid esters and/or sulfofatty acid disalts, more particularly in a quantity of 2% by weight to 25% by weight, as the synthetic anionic surfactant of the sulfate and/or sulfonate type.
8. A detergent as claimed in claim 7, characterized in that the anionic surfactant is selected from alkyl or alkenyl sulfates and/or alkyl or alkenyl ether sulfates in which the alkyl or alkenyl group contains 8 to 22 and, more particularly, 12 to 18 carbon atoms.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it contains water-soluble and/or water-insoluble builders, more particularly selected from alkali metal aluminosilicate, crystalline alkali metal silicate with a modulus of >1, monomeric polycarboxylate, polymeric polycarboxylate and mixtures thereof, more particularly in quantities of 2.5% by weight to 60% by weight.
10. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that it contains proteolytic enzyme, more particularly in such a quantity that activity is in the range from 100 PE/g to 7,500 PE/g, and/or cellulolytic enzyme, more particularly in such a quantity that activity is in the range from 0.05 IU/g to 1.5 IU/g.
11. A detergent as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it contains peroxygen-based bleaching agents, more particularly hydrogen peroxide, alkali metal perborate tetrahydrate, alkali metal perborate monohydrate and/or alkali metal percarbonate, more particularly in quantities of 5% by weight to 70% by weight, and optionally bleach activator, more particularly in quantities of 2% by weight to 10% by weight.

12. A detergent as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that it contains a soil-removing agent based on copolyesters of dicarboxylic acids and glycols, more particularly in quantities of 0.01% by weight to 5% by weight.

13. A detergent as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that it is particulate and contains 20% by weight to 55% by weight of inorganic builder, up to 15% by weight and more particularly 2% by weight to 12% by weight of water-soluble organic builder, 2.5% by weight to 20% by weight of synthetic anionic surfactant, 1 % by weight to 20% by weight of nonionic surfactant, up to 25% by weight and more particularly 1% by weight to 15% by weight of bleaching agent, up to 8% by weight and more particularly 0.5% by weight to 6% by weight of bleach activator, up to 20% by weight and more particularly 0.1 % by weight to 15% by weight of inorganic salts, more particularly alkali metal carbonate, sulfate and/or hydrogen carbonate, and/or up to 2% by weight and more particularly 0.4% by weight to 1.2% by weight of another, particulate enzyme, more particularly protease, amylase and/or cellulase.

14. A powder-form detergent as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that it contains 20% by weight to 55% by weight of inorganic builder, up to 15% by weight and more particularly 2% by weight to 12% by weight of water-soluble organic builder, 4% by weight to 24% by weight of nonionic surfactant, up to 15% by weight and more particularly 1 % by weight to 30% by weight of inorganic salts, more particularly alkali metal carbonate and/or sulfate, and neither bleaching agent nor bleach activator.

15. A detergent as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that it is liquid and contains 5% by weight to 35% by weight of water-soluble organic builder, up to 15% by weight and more particularly 0.1% by weight to 5% by weight of water-insoluble inorganic builder, up to 15% by weight and more particularly 0.5% by weight to 10% by weight of synthetic anionic surfactant, 1 % by weight to 25% by weight of nonionic surfactant, up to 15% by weight and more particularly 4% by weight to 12% by weight of soap, up to 30% by weight and more particularly 1% by weight to 25% by weight of water and/or watermiscible solvent and/or up to 10% by weight and more particularly 0.01% by weight to 7.5% by weight of enzyme stabilizing system.

Revendications

1. Agent de lavage pour les textiles ou détergent, renfermant outre les constituants usuels, également une quantité possédant une action lipolytique d'une lipase issue de *Pseudomonas alcaligenes* ou de *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, modifiée par le génie génétique, qui présente un poids moléculaire de 30 à 32 kD, un point isoélectrique situé dans l'intervalle de 4,5 à 6 et une activité spécifique de 900 à 1000 DLU/mg, caractérisé en ce qu'il contient un surfactif anionique synthétique du type sulfate et/ou sulfonate, qui n'est pas un alkylbenzènesulfonate.

2. Agent selon la revendications 1, caractérisé en ce qu'il présente une activité lipolytique dans la plage de 5000 à 25 000 DLU/100 g, en particulier de 6 500 à 17 500 DLU/100 g.

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il renferme une lipase modifiée par le génie génétique, dans laquelle des acides aminés de l'enzyme du phénotype sauvage ont été échangés de manière telle que l'on a obtenu une enzyme plus active et/ou plus stable dans les conditions de lavage.

4. Agent selon la revendication 3, caractérisé en que des acides aminés sensibles à l'oxydation, tels la méthionine, ont été échangés contre des acides aminés plus résistants à l'oxydation, comme en particulier l'asparagine, l'acide asparagique, la leucine, l'alanine, la phénylalanine, la valine ou la sérine.

5. Agent selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la lipase est une enzyme dans laquelle la méthionine en position 21 du phénotype sauvage de *Pseudomonas pseudoalcaligenes* a été échangée contre l'asparagine, l'acide asparagique, la leucine, l'alanine, la phénylalanine, la valine ou la sérine, en particulier contre la leucine ou l'alanine.

6. Agent selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il renferme un tensioactif non ionique, sélectionné parmi les alkylpolyglycosides gras, les alkylpolyalcoylates gras, en particulier les éthoxylates et/ou les propoxylates. les polyhydroxyamides d'acides gras et/ou les produits d'éthoxylation et/ou de propoxylation d'alkylamines grasses. de diols vicinaux, d'alkylesters et/ou d'amides d'acides gras ainsi que les mélanges de ceux-ci, en particulier dans une proportion située dans l'intervalle de 2 à 25 % en poids.

7. Agent selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il renferme comme surfactif anionique synthétique

du type sulfate et/ou sulfonate, un alkylsulfate gras, un alkyléthersulfate gras, un ester d'acide sulfonique gras et/ou des sels dimétalliques d'acides sulfoniques gras, en particulier dans une proportion située dans l'intervalle de 2 à 25 % en poids.

- 5 **8.** Agent selon la revendication 7, caractérisé en ce que le surfactif anionique est sélectionné parmi les alkyl- ou les alcénysulfates et/ou les alkyl- ou les alcényléthersulfates, dans lesquels le groupe alkyle ou alcényle possède 8 à 22, en particulier 12 à 18 atomes de C.
- 10 **9.** Agent selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il renferme des adjuvants solubles et/ou insolubles dans l'eau, sélectionnés en particulier parmi l'aluminosilicate de métal alcalin, le silicate de métal alcalin cristallin avec un module supérieure à 1, le polycarboxylate monomère, le polycarboxylate polymère et les mélanges de ceux-ci, en particulier en proportions comprises dans l'intervalle de 2,5 à 60 % en poids.
- 15 **10.** Agent selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il renferme une enzyme protéolytique, en particulier dans une proportion telle que l'activité atteint 100 à 7500 UP/g, et/ou une enzyme cellulolytique, en particulier en quantité telle que l'activité atteint 0,05 à 1,5 UI/g.
- 20 **11.** Agent selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il renferme des agents de blanchiment à base de peroxygène, en particulier d'eau oxygénée, de perborate de métal alcalin tétrahydraté, de perborate de métal alcalin monohydraté et/ou de percarbonate de métal alcalin, en particulier en proportions situées dans la plage de 5 à 70 % en poids, ainsi que le cas échéant, des activateurs de blanchiment, en particulier en quantités comprises dans l'intervalle de 2 à 10 % en poids.
- 25 **12.** Agent selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il renferme une substance capable de décoller la salissure à base de copolyesters d'acides dicarboxyliques et de glycols, qui peut être contenue, en particulier, en proportions de 0,01 à 5 % en poids.
- 30 **13.** Agent selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est sous forme de particules et renferme 20 à 55 % en poids d'adjuvant inorganique, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 2 à 12 % en poids d'adjuvant organique soluble dans l'eau, 2,5 à 20 % en poids de surfactif anionique synthétique, 1 à 20 % en poids de tensioactif non ionique, jusqu'à 25 % en poids, en particulier 1 à 15 % en poids d'agent de blanchiment, jusqu'à 8 % en poids, en particulier 0,5 à 6 % en poids d'activateur de blanchiment, jusqu'à 20 % en poids, en particulier 0,1 à 15 % en poids de sels inorganiques, en particulier du carbonate et/ou du sulfate de métal alcalin, ainsi que jusqu'à 2 % en poids, en particulier 0,4 à 1,2 % en poids d'une autre enzyme formulée sous forme de particules, en particulier la protéase, l'amylase et/ou la cellulase.
- 35 **14.** Agent pulvérulent selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il renferme 20 à 55 % en poids d'adjuvant inorganique, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 2 à 12 % en poids d'adjuvant organique soluble dans l'eau, 4 à 24 % en poids de tensioactif non ionique, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 1 à 10 % en poids de surfactif anionique synthétique, jusqu'à 65 % en poids, en particulier 1 à 30 % en poids de sels inorganiques, en particulier du carbonate et/ou du sulfate de métal alcalin, et ni agent de blanchiment ni activateur de blanchiment.
- 40 **15.** Agent selon une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il est liquide et renferme 5 à 35 % en poids d'adjuvant organique soluble dans l'eau, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 0,1 à 5 % en poids d'adjuvant inorganique insoluble dans l'eau, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 0,5 à 10 % en poids de surfactif anionique synthétique, 1 à 25 % en poids de tensioactif non ionique, jusqu'à 15 % en poids, en particulier 4 à 12 % en poids de savon, jusqu'à 30 % en poids, en particulier 1 à 25 % en poids d'eau et/ou de solvant miscible avec l'eau, ainsi que jusqu'à 10 % en poids, en particulier 0,01 à 7,5 % en poids de système stabilisateur d'enzyme.