



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 000 137 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.09.2002 Patentblatt 2002/39

(21) Anmeldenummer: **98943763.7**

(22) Anmeldetag: **21.07.1998**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/386**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/04578

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/006516 (11.02.1999 Gazette 1999/06)

(54) **GLUCANASEHALTIGES WASCHMITTEL**
DETERGENT CONTAINING GLUCANASE
LESSIVE CONTENANT DE LA GLUCANASE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FI FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **30.07.1997 DE 19732749**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

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

• **MAURER, Karl-Heinz**
D-40699 Erkrath (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 709 452 **EP-A- 0 747 470**
EP-A- 0 755 999 **EP-A- 0 756 000**
WO-A-92/06184 **WO-A-95/35362**
WO-A-96/16153 **WO-A-96/23579**
WO-A-97/12021 **WO-A-97/13862**
WO-A-97/19155 **DE-A- 19 619 221**

Bemerkungen:

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

EP 1 000 137 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel, die zur Erhöhung ihrer Reinigungsleistung β -Glucanase enthalten.

[0002] Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen und Cellulasen, aber auch Amylasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Proteasen, Lipasen beziehungsweise Amylasen werden primär zur Entfernung von Protein-, Fettbeziehungsweise Stärkeansammlungen eingesetzt. Demgegenüber nehmen Cellulasen eine Sonderstellung ein, da sie nicht zur Entfernung spezieller Ansammlungen eingesetzt werden, sondern wegen ihrer Fähigkeit, Cellulose abzubauen, seit längerem als Avivagewirkstoffe für Baumwollgewebe bekannt sind. Ein Nebeneffekt des Abbaus von Cellulosefibrillen durch Cellulasen ist die Vertiefung des optischen Farbeindrucks, die sogenannte Farbauffrischung, die sich bei der Behandlung gefärbter Baumwolltextilien mit Cellulasen dann ergibt, wenn die aus Faserschädigungen herrührenden, aus dem Faserrinneren stammenden ungefärbten Fibrillen entfernt werden.

[0003] Im Zusammenhang mit Polysaccharid-Ansammlungen besteht das Problem, daß natürlich vorkommende Polysaccharide, wie sie beispielsweise in Nahrungsmitteln enthalten sind, normalerweise nicht ausschließlich aus Stärke bestehen, sondern auch andere beziehungsweise anders verknüpfte Saccharide enthalten. Während für den Einsatz in Waschmitteln vorgesehene α -Amylasen in aller Regel gut geeignet sind, den Stärkeanteil von Polysaccharid-Ansammlungen in wasserlösliche Oligosaccharide zu hydrolysieren, kann ihr Vermögen zur Schmutzentfernung als nicht ausreichend empfunden werden, wenn es sich um Ansammlungen aus anderen Polysacchariden handelt oder diese größere Teile der Polysaccharid-Ansammlungen ausmachen.

[0004] Im Stand der Technik sind bereits einzelne Beispiele zum Einsatz von β -Glucanasen und ähnlichen Hemicellulasen in Waschmitteln beschrieben. Beispielsweise in der Anmeldung EP 709 452 A1 wird ein Xylanase-haltiges Reinigungsmittel beschrieben, das als eines unter zahlreichen anderen, optional zusätzlich zu verwendenden Enzymen auch β -Glucanasen enthalten kann. Mit der Anmeldung WO 96/16153 werden ohne weitere Ausführungen Mittel beansprucht, die neben Lipasen optional auch β -Glucanasen enthalten können. EP 747 470 A1 offenbart Reinigungsmittel mit Keratanasen, also Proteoglykan-spaltenden Enzymen, die optional auch β -Glucanasen enthalten können. Die Anmeldung WO 97/12021 offenbart Mittel mit bestimmten anionischen Tensiden, die unter anderem β -Glucanasen als optionale Bestandteile enthalten können. In EP 756 000 A1 werden Wasch- oder Reinigungsmittel offenbart, die eine Kombination von Amylasen und bestimmten Tensiden und ebenfalls als optionale Bestandteile β -Glucanasen enthalten können. Diesen 5 Doku-

menten ist gemeinsam, daß sie β -Glucanasen für Reinigungszwecke prinzipiell benennen für ihren konkreten Einsatz jedoch keine detaillierten Angaben machen.

[0005] In der Anmeldung WO 92/06184 werden Mittel offenbart, die aufgrund der darin enthaltenen Cellulasen die Oberflächeneigenschaften von Baumwoll-haltigen Textilien beeinflussen. Im Zuge der biotechnologischen Produktion dieser Enzyme kommt in einem Beispiel dieser Anmeldung in dem Teilschritt der Protoplastierung ein Multi-Enzym-System zum Einsatz, welches unter anderen zahlreichen Polysaccharid-spaltenden Enzymen auch 1,3- β -Glucanase und Laminarinase enthält. Ein Einsatz dieser Enzyme zu Wasch- oder Reinigungszwecken geht aus dieser Schrift nicht hervor.

[0006] In der Anmeldung WO 97/13862 werden zum Einsatz unter anderem in Wasch- und Reinigungsmitteln Cellulasen offenbart, die in der Lage sind, Carboxymethylcellulose, β -1,3-Glucan, β -1,4-Glucan und/oder Xyloglucan zu hydrolysieren und insofern über eine β -glucanolytische Aktivität verfügen. Allerdings werden keine Moleküle offenbart, die Glucose-Polymere zu hydrolysieren vermögen, welche sowohl β -1,3- als auch β -1,4-glycosidische Bindungen aufweisen. Die in dieser Anmeldung biochemisch charakterisierten, diversen Enzyme sollen für verschiedene technische Anwendungen geeignet sein, jedoch werden hierfür keine konkreten Bedingungen angegeben.

[0007] Mit der Anmeldung WO 95/35362, schließlich, werden erstmalig Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die Pflanzenzellwand-abbauende Enzyme, unter anderem auch Lichenasen enthalten können. Bevorzugt sind hiernach Lichenasen aus Bacillus-Spezies. Hier wird auch eine Bestimmungsmethode der β -Glucan-spaltenden Aktivität angegeben, die auf einer Messung der Viskositätsreduktion beruht. Konkret beschrieben werden Mittel mit 2,25, 4,5 und 112 der auf diese Weise definierten Einheiten an β -glucanolytischer Aktivität pro ml der erhaltenen Waschflotte, bzw. einwirkenden Lösung.

[0008] Die Anmelderin hatte sich zum Ziel gesetzt, hier Abhilfe zu schaffen und ein Waschmittel zu entwickeln, das verbesserte Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Ansammlungen aufweist.

[0009] Gegenstand der Erfindung, mit der das vorstehende Problem gelöst werden soll, ist ein für die Anwendung in der Textilwäsche geeignetes Waschmittel, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase enthält, wobei es eine auf dieses Enzym zurückzuführende glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,05 U/g bis 1 U/g aufweist.

[0010] Als β -Glucanasen sollen hier Enzyme aus der Klasse der Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73; Lichenasen) bezeichnet werden. Ebenfalls als β -Glucanasen im Sinne der Erfindung gelten Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39; Laminarinasen). β -Glucanasen spalten Mischglucane, die alternierend in 1,3- und 1,4- β -glucosidischer Bindung verknüpft sind, in Oligosaccharide. Solche polymeren

Mischglucane sind in unterschiedlichen Anteilen in praktisch allen Getreideprodukten enthalten. Enzyme, welche diese zu spalten vermögen, wurden bisher vor allem in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Futtermittelindustrie, der Textilindustrie und der Stärkeverarbeitung eingesetzt (R. Borriss, "β-Glucan-spaltende Enzyme", in H. Ruttloff, "Industrielle Enzyme", Kapitel 11.5, Behr's Verlag, Hamburg, 1994).

[0011] Erfindungsgemäß einsetzbare β-Glucanasen sind aus Mikroorganismen, beispielsweise *Achromobacter lunatus*, *Athrobacter luteus*, *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Disporotrichum dimorphosporum*, *Humicola insolens*, *Penicillium emersonii*, *Penicillium funiculosum* oder *Trichoderma reesei*, erhältlich. Ein handelsübliches Produkt wird zum Beispiel unter der Bezeichnung Cereflo® (Hersteller: Novo Nordisk A/S) angeboten. Zu den bevorzugten β-Glucanasen gehört ein aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhältliches Enzym, das Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 197 32 751 ist.

[0012] β-Glucanase wird in erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingearbeitet, daß sie glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,06 U/g bis 0,25 U/g aufweisen. Die Bestimmung der glucanolytischen Aktivität beruht auf Modifizierungen des von M. Lever in Anal. Biochem. 47 (1972), 273-279 und Anal. Biochem. 81 (1977), 21-27 beschriebenen Verfahrens. Dazu wird eine 0,5 gewichtsprozentige Lösung von β-Glucan (Sigma no. G6513) in 50 mM Glycinpuffer (pH 9,0) eingesetzt. 250 µl dieser Lösung werden zu 250 µl einer Lösung, die das auf glucanolytische Aktivität zu testende Mittel enthält, gegeben und 30 Minuten bei 40 °C inkubiert. Anschließend werden 1,5 ml einer 1 gewichtsprozentigen Lösung von p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in 0,5 M NaOH, die 1 mM Bismutnitrat und 1 mM Kaliumnatriumtartrat enthält, zugegeben und die Lösung wird 10 Minuten auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen (2 Minuten 0°C) wird bei Raumtemperatur die Absorption bei 410 nm (zum Beispiel unter Verwendung eines Photometers Uvikon® 930) unter Verwendung einer Glukose-Eichkurve gegenüber einem Blindwert bestimmt. Als Blindwert wird eine Lösung herangezogen, die wie die Meßlösung vorbereitet wurde mit dem Unterschied, daß man die Glucan-Lösung erst nach der Zugabe der PAHBAH-Lösung zugibt. 1 U entspricht der Enzymmenge, die unter diesen Bedingungen 1 µmol Glucose pro Minute erzeugt.

[0013] Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von β-Glucanase in einer Aktivität von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l in einer wäßrigen Lösung zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf Textilien und ein Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von Textilien durch den Einsatz von β-Glucanase im selben Aktivitätsbereich. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die β-Glucanase, allein oder als Komponente ei-

nes Wäschevorbehandlungsmittels, im Sinne eines Vorbehandlungsschrittes vor der Textilwäsche auf mit Polysaccharid-Anschmutzungen verunreinigte Textilien aufgetragen werden. Vorzugsweise kommt die β-Glucanase dabei jedoch als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Waschlaugen enthalten kann, zum Einsatz. Dabei sind glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,25 U/l bis 1 U/l in der wäßrigen Reinigungslösung bevorzugt. Im Rahmen maschineller Waschverfahren, zum Beispiel der üblichen Haushaltswäsche unter Einsatz von Waschmaschinen, müssen die genannten glucanolytischen Aktivitäten nicht über den gesamten Waschzyklus aufrechterhalten bleiben, um das gewünschte Wäschergebnis zu erzielen, solange gewährleistet ist, daß zumindest kurzfristig, beispielsweise über ca. 5 bis 20 Minuten eine glucanolytische Aktivität im genannten Bereich auftritt. β-Glucanase kann insbesondere zum Einsatz in teilchenförmige Mittel, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 für andere Enzyme beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

[0014] Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten, die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegen, wurde überraschenderweise gefunden, daß gewünschtenfalls auf den Einsatz von Amylase vollständig verzichtet werden kann, ohne daß man Einbußen an der Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen, die zumindest anteilig aus Stärke bestehen, erleidet.

[0015] Da sich die Waschleistung von proteolytischen und β-glucanolytischen Enzymen in unerwarteter Weise verstärkt, wenn man derartige Enzyme in Kombination einsetzt, enthält ein erfindungsgemäßes Waschmittel vorzugsweise zusätzlich zu β-Glucanase mindestens eine Protease. Ein erfindungsgemäßes Mittel weist insbesondere eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 7500 PE/g, insbesondere 500 PE/g bis 5000 PE/g auf. Die Proteaseaktivität wird gemäß dem nachfolgend beschriebenen standardisierten Verfahren, wie in Tenside 7 (1970), 125 beschrieben, bestimmt: Eine Lösung, die 12 g/l Casein und 30 mM Natriumtripolyphosphat in Wasser des Härtegrades 15 °dH (enthaltend 0,058 Gew.-% CaCl₂ · 2 H₂O, 0,028 Gew.-% MgCl₂ · 6 H₂O und 0,042 Gew.-% NaHCO₃) wird auf 70 °C erwärmt, der pH-Wert wird durch Zugabe von 0,1 N NaOH auf 8,5 bei 50°C eingestellt. Zu 600 ml der Substratlösung werden 200 ml einer Lösung des auf proteolytische Aktivität zu testenden Mittels in 2 gewichtsprozentiger Natriumtripolyphosphat-Pufferlösung (pH 8,5) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 50 °C für 15 Minuten inkubiert. Die Reaktion wird danach durch Zugabe von 500 ml TCA-Lösung (0,44 M Trichloressigsäure und 0,22 M Natriumacetat in 3 volumenprozentiger Essigsäure) und Abkühlen (Eisbad bei 0 °C, 15 Minuten) gestoppt. Das TCA-unlösliche Protein wird durch Zentrifugation entfernt, 900 ml des Überstan-

des werden mit 300 ml 2 N NaOH verdünnt. Die Absorption dieser Lösung bei 290 nm wird mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers bestimmt, wobei der Absorptionsnullwert durch das Messen einer zentrifugierten Lösung, die durch Mischen von 600 ml der obengenannten TCA-Lösung mit 600 ml der obengenannten Substratlösung und anschließender Zugabe der Enzymlösung hergestellt wird, zu bestimmen ist. Die proteolytische Aktivität einer Lösung, die unter den angegebenen Meßbedingungen eine Absorption von 0,500 Einheiten optischer Dichte (Extinktionsdifferenz gegenüber dem Nullwert) bewirkt, wird zu 10 PE (Protease-Einheiten) pro ml definiert. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

[0016] Die erfindungsgemäßen Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten β -Glucanase im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0017] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0018] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem

Ethoxyierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0019] Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0020] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, 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 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 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 ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure

besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Alkylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist. sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentschriften DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0021] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

[0022] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. 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 Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, 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 in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0023] 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 Alka-

lioxid 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. 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. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O 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 · y H₂O) 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. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 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.

[0024] Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0025] Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkaliperborat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Waschmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0026] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN®), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes,

gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0027] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstär-

kende Übergangsmetallkomplexe insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0028] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der erfindungswesentlichen β -Glucanase und der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie Subtilisin BPN', Properase®, BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym®, Everlase® und/oder Purafect® G oder OxP, Amylasen wie BAN®, Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie KAC®, Celluzyme®, Carezyme® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 oder WO 97/13862 bekannten Enzyme. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Waschmittel frei von Amylase sein oder enthält zumindest möglichst geringe Mengen an Amylase, da es durch den Einsatz der β -Glucanase in der Regel möglich ist, im wesentlichen ohne Leistungsverlust auch amylolytisch entfernbare Anschmutzungen von Textilien zu entfernen.

[0029] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol. Dirole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen

nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0030] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0031] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere solchen für die Wäsche von Textilien, in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

[0032] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, 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 andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0033] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Dichanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0034] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schaumin-

hibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0035] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei die β -Glucanase sowie gegebenenfalls weitere Enzyme und eventuelle sonstige thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Waschmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

[0036] Zur Bestimmung des Waschvermögens wurden mit standardisierten Testanschmutzungen verunreinigte Baumwollgewebe bei 30°C (Waschmitteldosierung 80 g; Wasserhärte 16 °d; Beladung 3,5 kg, Kurzprogramm) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele W 914 Novotronic®) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die waschergebnisse (in dE Anfaugswert minus dE nach dem waschen, Meßgerät Minolta® CR310) für ein enzymfreies Waschmittel **V1**; ein Waschmittel **V2**, das ansonsten gleich zusammengesetzt war, aber zusätzlich 0,5 Gew.-% Amylasegranulat (Termamyl® 60T) enthielt; ein Waschmittel **V3**, das wie **V2** zusammengesetzt war, aber zusätzlich 0,5 Gew.-% eines Proteasegranulats (Aktivität 200 000 PE/g) enthielt; ein erfindungsgemäßes Waschmittel **M1**, das ansonsten wie **V1** zusammengesetzt war, in das aber zusätzlich 0,125 U/g Cereflo® eingearbeitet worden waren; ein ansonsten wie **M1** zusammengesetztes Waschmittel **M2**,

das statt Cereflo® die aktivitätsgleiche Menge an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt; ein ansonsten wie **V3** zusammengesetztes Waschmittel **M3**, das statt Termamyl® 0,125 U/g Cereflo® enthielt; und ein ansonsten wie **M3** zusammengesetztes Waschmittel **M4**, das statt Cereflo® die aktivitätsgleiche Menge an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt, als Ergebnis von Doppelbestimmungen angegeben.

Tabelle 1:

Waschergebnisse (dE AW - dE gewaschen)			
Mittel	Waschergebnis bei Anschmutzung		
	A	B	C
M1	45,1	32,0	42,5
M2	35,4	nb	nb
M3	48,3	33,4	50,5
M4	41,6	29,7	49,2
V1	31,8	26,7	41,1
V2	35,2	28,9	41,9
V3	35,7	30,3	49,7

Anschmutzung A: Haferflocken/Kakao
B: Schokoladenpudding
C: Milch/Kakao

nb: nicht bestimmt

[0037] Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel den jeweils direkt vergleichbar zusammengesetzten nicht erfindungsgemäßen Mitteln in der Reinigungsleistung signifikant überlegen sind.

Patentansprüche

1. Waschmittel, enthaltend neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase, wobei es eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,05 U/g bis 1 U/g aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,06 U/g bis 0,25 U/g aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhaltliche β -Glucanase enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Protease enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine proteolytische Aktivität im Bereich von 100 PE/g bis 7500 PE/g, insbesondere von 500 PE/g bis 5000 PE/g aufweist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es frei von Amylase ist.
7. Verwendung von β -Glucanase in einer Aktivität von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l in einer wäßrigen Lösung zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf Textilien.
8. Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von Textilien, **dadurch gekennzeichnet, daß** man β -Glucanase in einer Aktivität von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,25 U/l bis 1 U/l in einer wäßrigen Lösung einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man β -Glucanase als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Waschlaugen enthalten kann, einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Reinigungslösung eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,25 U/l bis 1 U/l aufweist.

Claims

1. A detergent containing a β -glucanase in addition to typical ingredients compatible with this enzyme, **characterized in that** it has a glucanolytic activity of 0.05 U/g to 1 U/g.
2. A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** it has a glucanolytic activity of 0.06 U/g to 0.25 U/g.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** it contains a β -glucanase obtainable from *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956).
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** it contains at least one protease in addition to β -glucanase.
5. A detergent as claimed in claim 4, **characterized in that** it has a proteolytic activity of 100 PU/g to 7500 PU/g and, more particularly, in the range from 500 PU/g to 5000 PU/g.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it is free from amylase.

7. The use of β -glucanase in a glucanolytic activity of 0.2 U/l to 4 U/l and, more particularly, in the range from 0.25 U/l to 1 U/l in an aqueous solution for removing polysaccharide soils on textiles.
8. A process for removing polysaccharide soils from textiles, **characterized in that** β -glucanase is used in a glucanolytic activity of 0.2 U/l to 4 U/l and, more particularly, in the range from 0.25 U/l to 1 U/l in an aqueous solution.
9. A process as claimed in claim 8, **characterized in that** β -glucanase is used as part of an aqueous washing solution which may additionally contain typical ingredients of wash liquors.
10. A process as claimed in claim 9, **characterized in that** the aqueous washing solution has a glucanolytic activity of 0.25 U/l to 1 U/l.

Revendications

1. Lessive contenant, outre les constituants usuels compatibles avec cette enzyme, une β -glucanase, ce qui a pour effet de lui conférer une activité glucanolytique située dans l'intervalle de 0,05 U/g à 1 U/g.
2. Lessive selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente une activité glucanolytique située dans l'intervalle de 0,06 U/g à 0,25 U/g.
3. Lessive selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** contient une β -glucanase que l'on peut obtenir à partir de *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956).
4. Lessive selon une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** contient en plus de la β -glucanase, au moins une protéase.
5. Lessive selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'elle** présente une activité protéolytique située dans l'intervalle de 100 UP/g à 7500 UP/g, en particulier de 500 UP/g à 5000 UP/g.
6. Lessive selon une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'elle** est exempte d'amylase.
7. Utilisation de β -glucanase présentant une activité de 0,2 U/l à 4 U/l, en particulier de 0,25 U/l à 1 U/l dans une solution aqueuse pour éliminer les salissures à base de polysaccharides sur les textiles.
8. Procédé pour éliminer les salissures à base de polysaccharides sur les textiles, **caractérisé en ce que** l'on utilise de la β -glucanase présentant une

activité de 0,2 U/l à 4 U/l, en particulier de 0,25 U/l à 1 U/l dans une solution aqueuse.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'on utilise une β -glucanase comme constituant d'une solution nettoyante aqueuse, qui peut contenir en plus les constituants usuels de lessives. 5

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la solution nettoyante aqueuse présente une activité glucanolytique située dans l'intervalle de 0,25 U/l à 1 U/l. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55