

(19)



(11)

EP 2 918 664 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.09.2015 Patentblatt 2015/38

(51) Int Cl.:
C11D 3/386 ^(2006.01) **C11D 3/38** ^(2006.01)
C11D 3/20 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15158139.4**

(22) Anmeldetag: **09.03.2015**

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

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

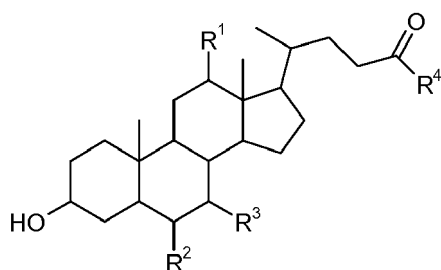
(72) Erfinder:
• **Vockenroth, Inga Kerstin**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Wikker, Eva-Maria**
40789 Monheim (DE)

(30) Priorität: **12.03.2014 DE 102014204602**

(54) **Wasch- oder Reinigungsmittel mit hydrolytisch aktivem Enzym und Steroidsäure**

(57) Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend
- mindestens ein hydrolytisches Enzym und
- mindestens eine Steroidsäure der Formel (I) oder deren Salz

worin
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe stehen,
R⁴ für eine Hydroxylgruppe, eine Gruppe *-NH-CH₂-CO-OH oder eine Gruppe *-NH-CH₂-CH₂-SO₃H steht,
weisen eine gesteigerte Reinigungsleistung, insbesondere bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C, auf.



(I)

EP 2 918 664 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Reinigung von Oberflächen, insbesondere Textilien. Speziell ist die Erfindung auf die Entfernung enzymesensitiver Anschmutzungen gerichtet.

[0002] Der Einsatz von Enzymen in Wasch- und Reinigungsmitteln ist im Stand der Technik etabliert. Sie dienen dazu, das Leistungsspektrum der betreffenden Mittel entsprechend ihren speziellen Aktivitäten zu erweitern. Hierzu gehören insbesondere Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Die ersten drei genannten hydrolysieren Proteine, Stärke und Fette und tragen somit unmittelbar zur Schmutzentfernung bei. Hydrolytische Enzyme sind erfindungsgemäß Enzyme, die die hydrolytische Bindungsspaltung des Enzymsubstrats katalysieren.

[0003] Die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme sind Proteasen und hierunter insbesondere Serin-Proteasen, zu denen auch die Subtilasen zählen. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren den Serin-Proteasen zugerechnet werden. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen.

[0004] Ein Nachteil dieser bevorzugt in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Enzyme, insbesondere Proteasen, aus dem Stand der Technik ist, dass sie insbesondere bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise zwischen 10°C und 40°C, insbesondere zwischen 10°C und 30°C oder gar zwischen 10°C und 25°C, eine verbesserungswürdige hydrolytische Aktivität, insbesondere proteolytische Aktivität, aufweisen und daher insbesondere in Waschmitteln und Geschirrspülmitteln in diesem Temperaturbereich keine optimale Reinigungsleistung zeigen.

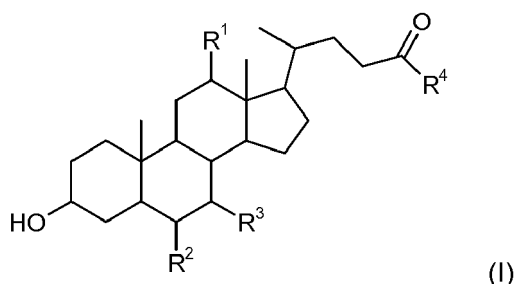
[0005] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass der Zusatz bestimmter Steroidsäuren die Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, welche hydrolytische Enzyme, insbesondere Proteasen und/oder Amylasen, enthalten, erheblich verbessert, insbesondere bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, insbesondere zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C und bevorzugt zwischen 10°C und 30°C bzw. 10°C und 25°C.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Reinigungsleistung (Waschkraft) von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu verbessern, insbesondere hinsichtlich Anschmutzungen, die sensitiv sind für den Abbau durch hydrolytische Enzyme, insbesondere durch Proteasen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, die Reinigungsleistung von hydrolytischen Enzymen, insbesondere Proteasen, in Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. der durch die Wasch- bzw. Reinigungsmittel gebildeten Waschflotte zu verbessern, insbesondere hinsichtlich Anschmutzungen, die sensitiv sind für den Abbau durch hydrolytische Enzyme, insbesondere durch Proteasen und/oder Amylasen, und insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C und bevorzugt zwischen 10°C und 30°C bzw. 10°C und 25°C.

[0007] Die Aufgabe wurde gelöst durch den Einsatz mindestens eines hydrolytischen Enzyms in Kombination mit mindestens einer speziellen Steroidsäure.

[0008] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

- mindestens ein hydrolytisches Enzym und
- mindestens eine Steroidsäure der Formel (I) oder deren Salz



worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe stehen,

R⁴ für eine Hydroxylgruppe, eine Gruppe *-NH-CH₂-COOH oder eine Gruppe *-NH-CH₂-CH₂-SO₃H steht.

[0009] Ein * neben einer Bindung einer chemischen Gruppierung bedeutet, dass es sich um eine freie Valenz handelt, die beispielsweise an den Grundkörper der entsprechenden Formel bindet.

[0010] Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel eignet sich bevorzugt für Textilien.

[0011] Bevorzugt verwendbare hydrolytische Enzyme umfassen insbesondere Proteasen, Amylasen, (insbesondere

α -Amylasen), Cellulasen, Lipasen, Hemicellulasen (insbesondere Pectinasen, Mannanasen, β -Glucanasen), sowie deren Gemische. Besonders bevorzugt wird das hydrolytische Enzym ausgewählt aus mindestens einer Protease, Amylase oder Lipase sowie Mischungen daraus und ganz besonders bevorzugt aus mindestens einer Protease und/oder mindestens einer Amylase. Am bevorzugtesten enthält das erfindungsgemäße Mittel als hydrolytisches Enzym mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

[0012] Eine Protease ist ein Enzym, das Peptidbindungen mittels Hydrolyse spaltet. Jedes der Enzyme aus der Klasse E.C. 3.4 fällt erfindungsgemäß darunter (umfassend jede der darunterfallenden dreizehn Unterklassen). Die EC-Nummer entspricht der Enzyme Nomenklatur 1992 der NC-IUBMB, Academic Press, San Diego, California, eingeschlossen der Ergänzungen 1 bis 5, publiziert in Eur. J. Biochem. 1994, 223, 1-5; Eur. J. Biochem. 1995, 232, 1-6; Eur. J. Biochem. 1996, 237, 1-5; Eur. J. Biochem. 1997, 250, 1-6; and Eur. J. Biochem. 1999, 264, 610-650.

[0013] Subtilase benennt eine Untergruppe der Serinproteasen. Die Serinproteasen oder Serinpeptidasen sind eine Untergruppe der Proteasen, die Serin im aktiven Zentrums des Enzyms besitzen, das ein kovalentes Addukt mit dem Substrat bildet. Weiterhin sind die Subtilasen (und die Serineproteasen) dadurch charakterisiert, dass sie neben besagtem Serin mit Histidin und Aspartam zwei weitere Aminosäurereste im aktiven Zentrum aufweisen. Die Subtilasen können in 6 Unterklassen, nämlich die Subtilisin Familie, die Thermitase Familie, die Proteinase K Familie, die Familie der lantibiotischen Peptidasen, die Kexin Familie und die Pyrolysin Familie. Die als Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt enthaltenen Proteasen sind Endopeptidasen (EC 3.4.21).

[0014] "Proteaseaktivität" liegt erfindungsgemäß vor, wenn das Enzym proteolytische Aktivität besitzt (EC 3.4). Verschiedenartige Proteaseaktivitäts-Typen sind bekannt: Die drei Haupttypen sind: Trypsin-artig, wobei eine Spaltung des Amidesubstrates nach den Aminosäuren Arg oder Lys bei P1 erfolgt; Chymotrypsin-artig, wobei eine Spaltung nach einer der hydrophoben Aminosäuren bei P1 erfolgt; und Elastase-artig, wobei eine Spaltung des Amidsubstrates nach Ala bei P1 erfolgt.

[0015] Die Proteaseaktivität kann nach der in Tenside, Band 7 (1970), S. 125-132 beschriebenen Methode ermittelt werden. Sie wird dementsprechend in PE (Protease-Einheiten) angegeben. Die Proteaseaktivität eines Enzyms lässt sich gemäß gängigen Standardmethoden, wie insbesondere unter Einsatz von BSA als Substrat (Rinderalbumin) und/oder mit der AAPF-Methode.

[0016] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OXP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus Bacillus gibsonii und Bacillus pumilus, die offenbart sind in den internationalen Patentanmeldungen WO2008/086916 und WO2007/131656.

[0017] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten als hydrolytisches Enzym bevorzugt mindestens eine α -Amylase. α -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren als Enzym interne α -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Diese α -Amylase-Aktivität wird beispielsweise den Anmeldungen WO 97/03160 A1 und GB 1296839 zufolge in KNU (Kilo Novo Units) gemessen. Dabei steht 1 KNU für die Enzymmenge, die 5,25 g Stärke (erhältlich von der Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) pro Stunde bei 37°C, pH 5,6 und in Gegenwart von 0,0043 M Calciumionen hydrolysiert. Eine alternative Aktivitäts-Bestimmungsmethode ist die sogenannte DNS-Methode, die beispielsweise in der Anmeldung WO 02/10356 A2 beschrieben wird. Danach werden die durch das Enzym bei der Hydrolyse von Stärke freigesetzten Oligosaccharide, Disaccharide und Glucoseeinheiten durch Oxidation der reduzierenden Enden mit Dinitrosalicylsäure (DNS) nachgewiesen. Die Aktivität wird in μ mol reduzierende Zucker (bezogen auf Maltose) pro min und ml erhalten; hierdurch ergeben sich Aktivitätswerte in TAU. Dasselbe Enzym kann über verschiedene Methoden bestimmt werden, wobei die jeweiligen Umrechnungsfaktoren je nach Enzym variieren können und somit anhand eines Standards festgelegt werden müssen. Näherungsweise kann man kalkulieren, daß 1 KNU ca. 50 TAU entspricht. Eine weitere Aktivitätsbestimmungsmethode ist die Messung mithilfe des Quick-Start®-Testkits der Fa. Abbott, Abbott Park, Illinois, USA.

[0018] Das erfindungsgemäße bevorzugte Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Mittel ist die Reinigung von Textilien.

Weil Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien überwiegend alkalische pH-Werte aufweisen, werden hierfür insbesondere α -Amylasen eingesetzt, die im alkalischen Medium aktiv sind. Solche werden von Mikroorganismen, das heißt Pilzen oder Bakterien, vor allem denen der Gattungen *Aspergillus* und *Bacillus* produziert und sekretiert. Ausgehend von diesen natürlichen Enzymen steht weiterhin eine nahezu unüberschaubare Fülle von Varianten zur Verfügung, die

über Mutagenese abgeleitet worden sind und je nach Einsatzgebiet spezifische Vorteile aufweisen.

[0019] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylytischen Enzyme einsetzbar, die dem Sequenzraum von α -Amylasen angehören, der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/002711 A2 definiert wird, und die, die in der Anmeldung WO 03/054177 A2 beschrieben werden. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet.

[0020] Weitere bevorzugt einsetzbare Handelsprodukte sind ausgewählt aus Amylase-LT®, Stainzyme®, Stainzyme ultra®, Stainzyme plus® (letztere ebenfalls von der Firma Novozymes) oder Mischungen davon. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0021] Ganz besonders bevorzugt erweist sich ein erfindungsgemäßes Mittel, das als hydrolytisches Enzym mindestens ein Serinprotease als Protease und mindestens eine α -Amylase als Amylase enthält.

[0022] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als hydrolytisches Enzym bevorzugt mindestens eine Lipase enthalten. Eine in der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthaltene Lipase weist eine lipolytische Aktivität auf, das heißt, sie ist zur Hydrolyse (Lipolyse) von Lipiden wie Glyceriden oder Cholesterinestern befähigt. Diese Lipaseaktivität wird in fachüblicher Weise bestimmt, und zwar vorzugsweise wie beschrieben in Bruno Stellmach, "Bestimmungsmethoden Enzyme für Pharmazie, Lebensmittelchemie, Technik, Biochemie, Biologie, Medizin" (Steinkopff Verlag Darmstadt, 1988, S. 172 ff). Hierbei werden Lipase-haltige Proben zu einer Olivenölemulsion in emulgatorhaltigem Wasser gegeben und bei 30 °C und pH 9,0 inkubiert. Dabei werden Fettsäuren freigesetzt. Diese werden mit einem Autotitrator über 20 min. laufend mit 0,01 N Natronlauge titriert, so dass der pH-Wert konstant bleibt ("pH-stat-Titration"). Anhand des Natronlauge-Verbrauchs erfolgt mittels Bezug auf eine Referenzlipaseprobe die Bestimmung der Lipaseaktivität. Eine weitere geeignete Methode zur Messung der Lipaseaktivität ist die Freisetzung eines Farbstoff aus einem geeigneten pNP-gelabelten Substrat. Erfindungsgemäß bevorzugte Lipase-Enzyme werden ausgewählt aus mindestens einem Enzym der Gruppe, die gebildet wird aus Triacylglycerol-Lipase (E.C. 3.1.1.3) und Lipoprotein-Lipase (E.C. 3.1.1.34) und Monoglycerid-Lipase (E.C. 3.1.1.23).

[0023] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Lipasen oder Cutinasen, die insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten enthalten sind, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen, sind die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, *Bacillus* sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0024] Eine höchst bevorzugte Lipase ist kommerziell unter dem Handelsnamen Lipex® von dem Unternehmen Novozymes (Dänemark) zu beziehen und vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Reinigungszusammensetzungen einsetzbar. Besonders bevorzugt ist hierbei die Lipase Lipex® 100 L (ex Novozymes A/S, Dänemark).

[0025] Ferner können als hydrolytisches Enzym solche eingesetzt sein, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und β -Glucanasen. Diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem

Namen Rohapac® B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *Bacillus subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway(R) von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite® von dem Unternehmen Genencor vertrieben werden.

[0026] Ferner können die Enzyme im Rahmen der Erfindung zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation oder mit Stabilisatoren, konfektioniert sein.

[0027] Das erfindungsgemäße Mittel enthält bezogen auf das Gewicht des Mittels hydrolytische Enzyme vorzugsweise in eine Gesamtmenge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Bevorzugt sind bezogen auf das Gewicht des Mittels die Enzyme in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,075 bis 3,5 Gew.-% in diesen Mitteln enthalten.

[0028] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

[0029] Neben mindestens einem hydrolytischen Enzym enthält das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich zwingend mindestens eine Steroidsäure der obigen Formel (I).

[0030] Vorteilhafterweise enthält das erfindungsgemäße Mittel bevorzugt besagte Steroidsäure oder deren Salz in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

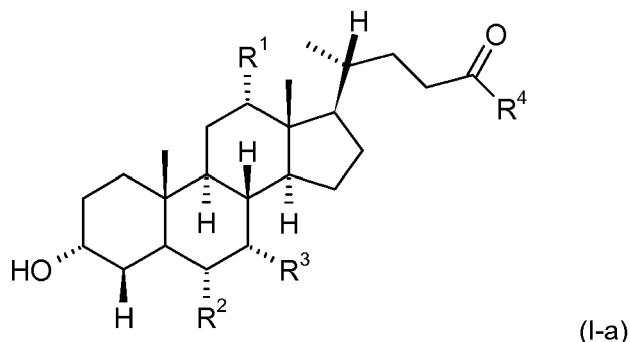
[0031] Es hat sich erfindungsgemäß als besonders geeignet herausgestellt, wenn die Steroidsäure gemäß Formel (I) aus einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Formel (I) ausgewählt wird, die als mögliche Kombination aus R^1 , R^2 und R^3 eine der folgenden Kombinationen aufweist:

R^1	R^2	R^3
OH	H	OH
OH	H	H
H	H	OH
H	H	H
H	OH	OH
H	OH	H

[0032] Ferner sind Verbindungen der Formel (I) besonders bevorzugt, in denen der Rest R^4 für eine Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ steht.

[0033] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die besagten Steroidsäuren in Salzform in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind. Die besagte Steroidsäure wird - wie allgemein üblich - durch Neutralisation der Carboxylgruppe bzw. der Sulfonsäuregruppe der Struktureinheit $^*\text{-C(=O)-R}^4$ der Formel (I) mit einem Alkalisierungsmittel deprotoniert und in die Salzform umgewandelt. Als bevorzugte Alkalisierungsmittel eignen sich erfindungsgemäß die weiter unten als erfindungsgemäß bevorzugte Alkalisierungsmittel genannten Stoffe (*vide infra*). In der Salzform stehen die Reste R^4 der Formel (I) für $^*\text{-O}^-$, eine Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-COO}^-$ oder eine Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$, wobei jeweils ein $1/n$ Äquivalent eines Gegenions M^{n+} mit n = Ladungszahl die negative Ladung kompensiert. Als Gegenionen sind korrespondierend zum Alkalisierungsmittel Natrium, Kalium, Magnesium oder Alkanolammonium besonders bevorzugt.

[0034] Die Verbindungen der Formel (I) können in allen stereoisomeren Formen, insbesondere allen enantiomeren Formen, vorliegen. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Steroidsäuren basieren jedoch bevorzugt auf dem Grundkörper des 5β -Cholans. Mit Blick auf Stereozentren wird daher die Steroidsäure gemäß Formel (I) bevorzugt ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel (I-a) oder deren Salz,



worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe stehen, R⁴ für eine Hydroxylgruppe, eine Gruppe *-NH-CH₂-COOH oder eine Gruppe *-NH-CH₂-CH₂-SO₃H steht.

[0035] Für die bevorzugten Vertreter der Formel (I-a) gelten die gleichen bevorzugten Ausführungsformen, wie sie zuvor für die Formel (I) definiert wurden (*vide supra*).

[0036] Es ist besonders bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Mittel als Steroidsäure zumindest Taurocholsäure (in Formeln (I) oder (I-a): R¹ = OH, R² = H, R³ = OH, R⁴ = *-NH-CH₂-CH₂-SO₃H) oder deren Salz enthält.

[0037] Bevorzugte Mittel sind flüssig und enthalten vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Dabei ist es bevorzugt, dass das Mittel mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Mittel, Wasser enthält. Besonders bevorzugte flüssige Mittel enthalten - bezogen auf ihr Gewicht - 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere 35 bis 65 Gew.-% Wasser. Alternativ kann es sich bei den Mitteln um wasserarme bis wasserfreie Mittel handeln, wobei der Gehalt an Wasser in einer bevorzugten Ausführungsform weniger als 10 Gew.-% und mehr bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Mittel, beträgt.

[0038] Daneben können dem Mittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass das Mittel einen Alkohol, insbesondere Ethanol und/oder Glycerin, in Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel enthält.

[0039] Die hierin beschriebenen (insbesondere flüssigen) Mittel, insbesondere die beschriebenen wasserarmen bis wasserfreien Mittel, können in eine wasserlösliche Umhüllung gefüllt werden und somit Bestandteil einer wasserlöslichen Verpackung sein. Ist das flüssige Mittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt, ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Wasser weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Mittel, beträgt und dass anionischen Tenside, falls vorhanden, in Form ihrer Ammoniumsalze vorliegen.

[0040] Die Neutralisation mit Aminen führt, anders als bei Basen wie NaOH oder KOH, nicht zu Bildung von Wasser. Somit können wasserarme flüssige Waschmittel hergestellt werden, die direkt für die Verwendung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet sind.

[0041] Eine wasserlösliche Verpackung enthält neben dem (flüssigen) Waschmittel eine wasserlösliche Umhüllung. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet.

[0042] Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegeln (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0043] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

[0044] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0045] Die wasserlösliche Verpackung, umfassend ein (flüssiges) erfindungsgemäßes Mittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das (flüssige) Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an (flüssigem) Waschmittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Waschgang benötigt wird.

[0046] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

[0047] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol-1, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol-1, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol-1 und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol-1 liegt.

[0048] Ein zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetes Folienmaterial kann zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0049] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0050] Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0051] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0052] Die wasserlöslichen Verpackungen können eine im Wesentlichen formstabile kugelförmige und kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen.

[0053] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehrere Kammern zur Bevorratung eines oder mehrerer Mittel aufweisen. Weist die wasserlösliche Verpackung zwei oder mehr Kammern auf, enthält mindestens eine Kammer ein flüssiges erfindungsgemäßes Mittel. Die weiteren Kammern können jeweils ein weiteres festes oder ein weiteres flüssiges Mittel enthalten.

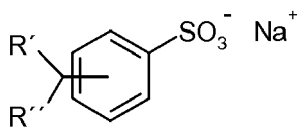
[0054] Das erfindungsgemäße Mittel enthält zusätzlich zu hydrolytischem Enzym und besagter Steroidsäure bevorzugt mindestens ein Alkalisierungsmittel. Bevorzugte Alkalisierungsmittel werden ausgewählt aus Alkalimetallhydroxiden (beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid), Alkanolaminen (wie beispielsweise 2-Aminoethanol, Diethanolamin, Triethanolamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist).

[0055] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten zusätzlich zu den zuvor genannten zwingend enthaltenen Inhaltsstoffen mindestens ein Tensid. Die beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere vorteilhafterweise zusätzlich mindestens ein anionisches und/oder mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten.

[0056] Geeignete zusätzliche anionische Tenside sind von den Verbindungen der Formel (I) (*vide supra*) verschieden und umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside. Von diesen anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholethersulfate und Mischungen daraus besonders bevorzugt. Weitere geeignete anionische Tenside sind Seifen, d.h. Salze von Fettsäuren, insbesondere die Na- oder K-Salze von C₁₂₋₁₈ Fettsäuren.

[0057] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

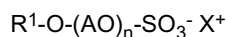
[0058] Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



in der R' und R" unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat.

[0059] Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxo-Alkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

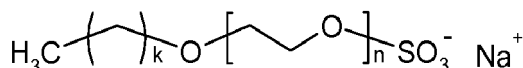
[0060] Auch Alkylethersulfate mit der Formel



sind geeignet. In dieser Formel steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen.

[0061] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, 1/2 Zn²⁺, 1/2 Mg²⁺, 1/2 Ca²⁺, 1/2 Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0062] Besonders bevorzugte Waschmittel enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel



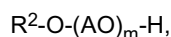
mit k = 11 bis 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C₁₂₋₁₄ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO (k = 11-13, n = 2 in Formel A-1). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.

[0063] Seifen sind erfindungsgemäß die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, der Harzsäuren des Kolophoniums (gelbe Harzseifen) und der Naphthensäuren, die als feste oder halbfeste Gemische in der Hauptsache für Wasch- und Reinigungszwecke verwendet werden. Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sind gemäß Erfindung bevorzugte Seifen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, dass sie - bezogen auf ihr Gewicht - 0,1 bis 15,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3,0 bis 8,0 Gew.-% Seife(n) enthalten.

[0064] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist.

[0065] In verschiedenen Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Mittel als zusätzliches Tensid mindestens ein nichtionisches Tensid. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Oxo-Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkyl(poly)glucoside und Mischungen daraus.

[0066] Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten zusätzlich mindestens ein Fettalkoholalkoxylat der Formel



in der

R² für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest,

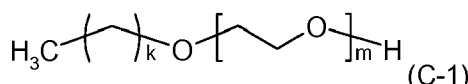
AO für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,

m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

[0067] In der vorstehend genannten Formel steht R^2 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^2 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen.

[0068] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht m für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0069] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Fettalkoholalkoxylate solche der Formel



mit $k = 11$ bis 19 , $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind C_{12-18} Fettalkohole mit 7 EO ($k = 11-17$, $m = 7$ in Formel C-1).

[0070] Als Aminoxid sind prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide also Verbindungen, die die Formel $R^1R^2R^3NO$ aufweisen, worin jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte C_1 - C_{30} Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R^1 C_{12} - C_{18} Alkyl und R^2 und R^3 jeweils unabhängig C_1 - C_4 Alkyl sind, insbesondere C_{12} - C_{18} Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristyl-/Cetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

[0071] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich mindestens ein anionisches Tensid, insbesondere ein Alkylbenzolsulfonat und/oder ein Alkylethersulfat, und mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid, insbesondere ein Fettalkoholethoxylat.

[0072] Bevorzugte Waschmittel enthalten bezogen auf die Gesamtmenge des Waschmittels 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20 Gew.-%, weiter bevorzugt 3 bis 17,5 Gew.-% und insbesondere 5 bis 12,5 Gew.-% Alkylethersulfat(e), insbesondere Fettalkoholethersulfat(e).

[0073] Weiter bevorzugte Waschmittel enthalten bezogen auf die Gesamtmenge des Waschmittels 2,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-%, weiter bevorzugt 3,5 bis 17 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat(e), insbesondere C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonat(e).

[0074] Weiter bevorzugte Waschmittel enthalten bezogen auf die Gesamtmenge des Waschmittels 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 14 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,5 bis 13 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 4 bis 9 Gew.-% Fettalkoholethoxylat(e).

[0075] Zusätzlich zu den zwingend enthaltenen Inhaltsstoffen kann das erfindungsgemäße Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Mittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, weitere antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten, hautpflegenden Mittel, Waschkraftverstärkenden Polymer ("Booster-Polymere") sowie UV-Absorber.

[0076] Besonders bevorzugte zusätzliche Inhaltsstoffe sind Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, weichmachenden Komponenten, UV-Absorber sowie Mischungen daraus.

[0077] Als Gerüststoffe, die in dem Mittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0078] Organische Gerüststoffe, welche in dem Mittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutar-

säure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0079] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0080] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0081] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0082] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0083] Ein erfindungsgemäßes Mittel kann als zusätzlichen Inhaltsstoff dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung vorzugsweise 1 bis 2000 µm beträgt, enthalten. Partikel können im Sinne dieser Erfindung Kapseln, Abrasivstoffe als auch Pulver, Granulate oder Compounds von in dem Mittel unlöslichen Verbindungen sein, wobei Kapseln bevorzugt sind.

[0084] Unter dem Begriff "Kapsel" werden einerseits Aggregate mit einer Kern-Hülle-Struktur und andererseits Aggregate mit einer Matrix verstanden. Kern-Hülle-Kapseln enthalten mindestens einen festen oder flüssigen Kern, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist.

[0085] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich zu erfindungsgemäß zwingend enthaltenem hydrolytischen Enzym ein davon verschiedenes Enzym oder eine Mischung aus solchen Enzymen enthalten. Geeignet sind insbesondere solche aus der Klasse der Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen. Die Menge an Enzym bzw. an den Enzymen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Die Enzyme werden bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0086] Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die Bestandteile der Mittel einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nicht-wässriges Lösungsmittel, saure Komponenten, wie beispielsweise Alkylarylsulfonsäure, Citronensäure, Borsäure oder Phosphonsäure, Fettalkoholethersulfate, falls jeweils vorhanden, sowie das erfindungsgemäße nichtionische Tensid zweckmäßigerweise vorgelegt werden. Anschließend wird die Fettsäure, falls vorhanden, zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäureanteils bei 50 bis 60 °C. Anschließend werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

[0087] Ein zweiter Erfindungsgegenstand betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Mittels des ersten Erfindungsgegenstandes zum Waschen, Reinigen und/oder Vorbehandeln von Textilien. Bei Textilien im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um textile Flächengebilde, wie beispielsweise Bekleidungsstücke, Bad- oder Wäschetextilien. Diese können natürliche und/oder synthetische Fasern, wie beispielsweise Seide, Leinen, Baumwolle, Polyester, Polyamid oder Acetatefasern umfassen. Die Fasern können behandelt oder unbehandelt sein. Es sind weiterhin solche textile Flächengebilde umfasst, die aus gewebten oder nicht gewebten Materialien, wie beispielsweise Vliesstoffen, bestehen.

[0088] Ein dritter Erfindungsgegenstand betrifft die Verwendung mindestens einer Steroidsäure der Formel (I) oder deren Salz zur Steigerung der Reinigungsleistung (Waschkraft) eines Mittels, insbesondere Textilwaschmittels, enthaltend mindestens ein hydrolytisches Enzym.

[0089] Ein vierter Erfindungsgegenstand betrifft die Verwendung mindestens einer Steroidsäure der Formel (I) des ersten Erfindungsgegenstandes (*vide supra*) oder deren Salz zur Steigerung der Reinigungsleistung (Waschkraft) eines Mittels, insbesondere Textilwaschmittels, enthaltend mindestens ein hydrolytisches Enzym, in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C und bevorzugt zwischen 10°C und 30°C bzw. 10°C und 25°C.

[0090] Ein fünfter Erfindungsgegenstand betrifft ein Verfahren umfassend die Verfahrensschritte

- a) Bereitstellen einer Waschlösung umfassend ein Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes, und
- b) In Kontakt bringen eines Textils mit der Waschlösung gemäß (a).

Beispiele:

[0091] Es wurden unterschiedliche Mittel hergestellt, in denen falls Taurocholsäure, Natriumsalz zugesetzt wurde, eine äquivalente Gewichtsmenge Alkylbenzolsulfonat entfernt wurde, um die Menge an anionischem Tensid konstant

zu halten. Es wurde die erfindungsgemäße Zusammensetzung E1 (Steroidsäure und hydrolytisches Enzym), die Zusammensetzungen V1 (Steroidsäure aber kein hydrolytisches Enzym) und V2 (keine Steroidsäure aber hydrolytisches Enzym) jeweils mit der Referenzzusammensetzung V3 (keine Steroidsäure und kein hydrolytisches Enzym) verglichen.

Tabelle 1:

Zusammensetzung Bestandteile	E1	V1	V2	V3
C ₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonat	6,0	6,0	8,0	8,0
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholether mit 7 EO	8,0	8,0	8,0	8,0
C ₁₂₋₁₄ FAEOS mit 2 EO	8,0	2,0	6,0	6,0
C ₁₂₋₁₈ Fettsäure	5,0	1,0	5,0	6,0
Taurocholsäure, Natriumsalz	2,0	2,0	-	-
Zitronensäure	2,0	2,0	2,0	2,0
Natriumhydroxid	2,0	2,0	2,0	2,0
Borsäure	1,0	1,0	1,0	1,0
Protease	0,5	-	0,5	-
Amylase	0,1	-	0,1	-
Parfüm	1,0	1,0	1,0	1,0
Propylenglycol/Glycerin	2,0	2,0	2,0	2,0
Ethanol	2,0	2,0	2,0	2,0
Phosphonsäure	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

FAEOS: Fettalkoholethersulfate

EO: Ethylenoxid

Die Angaben erfolgen jeweils in Gew.-% der Aktivsubstanz.

[0092] Für die Waschversuche wurden Haushaltswaschmaschinen (Miele W1514 Novotronic) mit 3,5 kg Begleitwäsche sowie den angeschmutzten Stofflappen beladen. Zusätzlich wurden 80g / 75ml des zu prüfenden Waschmittels zudosiert und bei 20°C im Baumwollprogramm gewaschen.

[0093] Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch (Minolta CR400-1) bestimmt.

[0094] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben und sind Mittelwerte von 5 Bestimmungen. Die Messwerte sind als Differenz zur Referenzformulierung V3 angegeben. Gezeigt sind demnach die Differenzen der Remissionswerte. Positive Werte zeigen eine Verbesserung der Waschleistung und eine stärkere Auswaschung des Flecks.

[0095] Die angeschmutzten Textilien wurden gekauft bzw. selbst hergestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Waschkraft mit Zusammensetzung V3

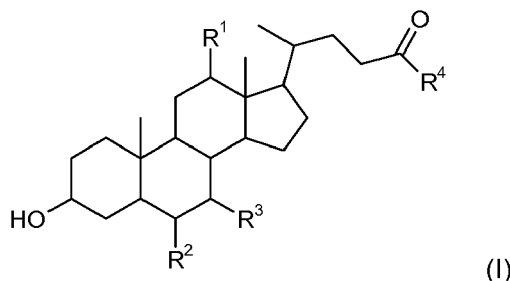
	Waschmittel E1	Waschmittel V1	Waschmittel V2
Schafsblut	4,5	2,7	0,4

[0096] Tabelle 2 ist eindeutig zu entnehmen, dass die die Kombination von Taurocholsäure-Salz und hydrolytischem Enzym zu einer synergistischen Verbesserung führt.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

- mindestens ein hydrolytisches Enzym und
- mindestens eine Steroidsäure der Formel (I) oder deren Salz



worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe stehen,
R⁴ für eine Hydroxylgruppe, eine Gruppe *-NH-CH₂-COOH oder eine Gruppe *-NH-CH₂-CH₂-SO₃H steht.

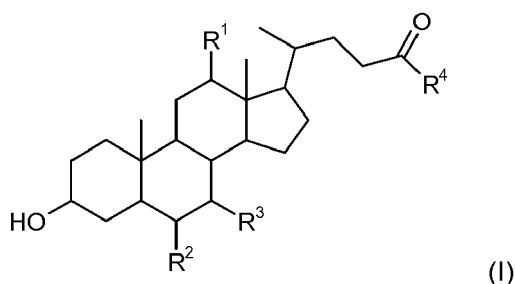
- Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrolytische Enzym ausgewählt aus mindestens einer Protease, Amylase oder Lipase sowie Mischungen daraus, bevorzugt aus mindestens einer Protease und/oder mindestens einer Amylase, besonders bevorzugt aus mindestens einer Protease und mindestens einer Amylase.
- Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das als hydrolytisches Enzym mindestens eine Endopeptidase (EC 3.4.21), insbesondere mindestens eine Protease vom Subtilisin-Typ, als Protease enthalten ist
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als hydrolytisches Enzym mindestens eine α -Amylase enthalten ist.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrolytische Enzym bezogen auf das Gewicht des Mittels in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,075 bis 3,5 Gew.-%.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagte Steroidsäure oder deren Salz in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels enthalten ist.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Steroidsäure gemäß Formel (I) aus einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Formel (I) ausgewählt wird, die als mögliche Kombination aus R¹, R² und R³ eine der folgenden Kombinationen aufweist:

R ¹	R ²	R ³
OH	H	OH
OH	H	H
H	H	OH
H	H	H
H	OH	OH
H	OH	H

- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest R⁴ gemäß Formel (I) für eine

Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ steht.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Steroidsäure zumindest Taurocholsäure (in Formeln (I) oder (I-a): $\text{R}^1 = \text{OH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$, $\text{R}^4 = ^*\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$) oder deren Salz enthalten ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich mindestens ein anionisches und/oder mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es flüssig ist.
12. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Waschen, Reinigen und/oder Vorbehandeln von Textilien.
13. Verwendung mindestens einer Steroidsäure der Formel (I) oder deren Salz



worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe stehen, R^4 für eine Hydroxylgruppe, eine Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ oder eine Gruppe $^*\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ steht, zur Steigerung der Reinigungsleistung eines Mittels, insbesondere Textilwaschmittels, enthaltend mindestens ein hydrolytisches Enzym.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsleistungssteigerung bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C , insbesondere zwischen 10°C und 40°C , bevorzugt zwischen 10°C und 30°C , besonders bevorzugt zwischen 10°C und 25°C , erfolgt.
15. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte

- a) Bereitstellen einer Waschlösung umfassend ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, und
- b) In Kontakt bringen eines Textils mit der Waschlösung gemäß (a).

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 2008086916 A [0016]
- WO 2007131656 A [0016]
- WO 9703160 A1 [0017]
- GB 1296839 A [0017]
- WO 0210356 A2 [0017]
- WO 03002711 A2 [0019]
- WO 03054177 A2 [0019]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Enzyme Nomenklatur. Academic Press, 1992 [0012]
- *Eur. J. Biochem.*, 1994, vol. 223, 1-5 [0012]
- *Eur. J. Biochem.*, 1995, vol. 232, 1-6 [0012]
- *Eur. J. Biochem.*, 1996, vol. 237, 1-5 [0012]
- *Eur. J. Biochem.*, 1997, vol. 250, 1-6 [0012]
- *Eur. J. Biochem.*, 1999, vol. 264, 610-650 [0012]
- *Tenside*, 1970, vol. 7, 125-132 [0015]
- **BRUNO STELLMACH.** Bestimmungsmethoden Enzyme für Pharmazie, Lebensmittelchemie, Technik, Biochemie, Biologie, Medizin. Steinkopff Verlag Darmstadt, 1988, 172 ff [0022]
- **C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.*, 1948, vol. 177, 751-766 [0028]