

(19)



(11)

EP 3 613 838 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.02.2020 Patentblatt 2020/09

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

(21) Anmeldenummer: **19174003.4**

(22) Anmeldetag: **13.05.2019**

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

(30) Priorität: **21.08.2018 DE 102018214093**

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

(72) Erfinder:

- **Pegelow, Ulrich
40597 Düsseldorf (DE)**
- **Schuemann, Sabine
41470 Neuss (DE)**
- **Gueldner, Annika
40235 Düsseldorf (DE)**
- **Farahat, Sayed
Dubai (AE)**
- **Dawod, Amr
Dubai (AE)**
- **Elghandour, Nahla
Dubai (AE)**
- **Wieland, Susanne
41541 Zons/Dormagen (DE)**

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT GESTEIGERTER PROTEASELEISTUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die Borsäure und/oder ein Derivat davon und mindestens eine wie hierin beschriebene Protease enthalten, sowie die Verwendung von Borsäure und/oder einem Derivat davon zur Steigerung der Reinigungsleistung eines protease-haltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, die Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel und die entsprechenden Wasch- und Reinigungsverfahren.

EP 3 613 838 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die Borsäure und/oder ein Derivat davon und mindestens eine wie hierin beschriebene Protease enthalten, sowie die Verwendung von Borsäure und/oder einem Derivat davon zur Steigerung der Reinigungsleistung eines protease-haltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, die Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel und die entsprechenden Wasch- und Reinigungsverfahren.

[0002] Der Einsatz von Enzymen in Wasch- und Reinigungsmitteln ist seit Jahrzehnten im Stand der Technik etabliert. Sie dienen dazu, das Leistungsspektrum der betreffenden Mittel entsprechend ihren speziellen Aktivitäten zu erweitern. Hierzu gehören insbesondere hydrolytische Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Die ersten drei genannten hydrolysieren Proteine, Stärke und Fette und tragen somit unmittelbar zur Schmutzentfernung bei. Cellulasen werden insbesondere wegen ihrer Gewebewirkung eingesetzt. Eine weitere Gruppe von Wasch- und Reinigungsmittel-enzymen sind oxidative Enzyme, insbesondere Oxidasen, die ggf. im Zusammenspiel mit anderen Komponenten vorzugsweise dazu dienen, Anschmutzungen zu bleichen oder die bleichenden Agentien in situ zu erzeugen. Neben diesen Enzymen, die einer fortwährenden Optimierung unterworfen werden, werden laufend weitere Enzyme für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln bereitgestellt, um insbesondere spezielle Anschmutzungen optimal angehen zu können, wie beispielsweise Pektinasen, β -Glucanasen, Mannanasen oder weitere Hemicellulasen (Glykosidasen) zur Hydrolyse insbesondere spezieller pflanzlicher Polymere.

[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 erfindungsgemäß auch die Subtilasen gerechnet werden. Sie dienen dem Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut.

[0004] Als Wasch- und Reinigungsmittelproteasen sind verschiedene Protease-Klassen etabliert, beispielsweise Metalloproteasen. Unter den Wasch- und Reinigungsmittelproteasen nehmen Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtillopeptidasen, EC 3.4.21.62) aufgrund ihrer günstigen enzymatischen Eigenschaften wie Stabilität oder pH-Optimum allerdings eine herausragende Stellung ein. Sie werden aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren den Serin-Proteasen zugerechnet. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel "Subtilases: Subtilisin-like Proteases" von R. Siezen, Seite 75-95 in "Subtilisin enzymes", herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet; hierunter sind insbesondere die von Bacillus-Spezies gebildeten und sekretierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0005] Generell sind nur ausgewählte Proteasen für den Einsatz in flüssigen Tensid-haltigen Zubereitungen überhaupt geeignet. Viele Proteasen zeigen in derartigen Zubereitungen keine ausreichende katalytische Leistung. Für die Anwendung von Proteasen in Reinigungsmitteln ist daher eine hohe katalytische Aktivität unter Bedingungen wie sie sich während eines Waschgangs darstellen besonders wünschenswert.

[0006] Aus den internationalen Patentveröffentlichungen WO 2010/020475 und WO 2010/020476 ist bekannt, dass bestimmte Substanzen die Leistung von hydrolytischen Enzymen, insbesondere Proteasen, zu steigern vermögen. In diesen Veröffentlichungen werden u.a. Aminosäuren, Polyaminosäuren und anionische/polyanionische Polymere als solche Substanzen genannt.

[0007] Moderne Wasch- und Reinigungsmittel enthalten ferner Proteasestabilisatoren, die die Proteasen über längere Zeiträume, wie sie beispielsweise bei der Lagerung auftreten, stabilisieren. Als Stabilisatoren werden verschiedene Substanzklassen eingesetzt, u.a. Borsäure und deren Derivate oder Peptidinhibitoren. Es wird allgemein angenommen, dass die genannten Stabilisatoren reversibel im katalytischen Zentrum der Protease binden und dadurch die proteolytische Aktivität inhibieren. Aus diesem Grund enthalten viele Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, Borsäure/Borat als Enzymstabilisator, typischerweise in Konzentration bis ca. 1 Gew.-%.

[0008] Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass Borsäure und deren Derivate neben der stabilisierenden Wirkung bei höheren Konzentration ab etwa 1,5 Gew.-% auch eine leistungssteigernde Wirkung auf spezielle Proteasen in dem Wasch- oder Reinigungsmittel haben.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher in einem ersten Aspekt ein Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise Flüssigwaschmittel, enthaltend

(i) Borsäure oder ein Derivat davon in einer Gesamtmenge von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels; und

(ii) mindestens eine Protease, wobei die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die mindestens 80 % Sequenzidentität mit der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge aufweist, wobei die Protease mindestens die Aminosäuresubstitution 99E, vorzugsweise mindestens die Substitutionen 3T, 4I, 99E, 199I, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 aufweist.

[0010] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung betreffen:

- die Verwendung von Borsäure oder einem Derivat davon zur Steigerung der Reinigungsleistung eines proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, vorzugsweise Flüssigwaschmittels, wobei die die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die mindestens 80 % Sequenzidentität mit der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge aufweist, wobei die Protease mindestens die Aminosäuresubstitution 99E, vorzugsweise mindestens die Substitutionen 3T, 4I, 99E, 199I, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 aufweist und die Borsäure oder das Derivat davon in einer Menge von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt wird;
- die Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels wie hierin beschrieben, zum Waschen von Textilien oder Reinigen von festen Oberflächen; und
- ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wasch- oder Reinigungsmittel wie hierin beschrieben angewendet wird

[0011] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-% bezogen auf die entsprechende Zusammensetzung oder das Mittel. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0012] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

[0013] Unter einer Protease sind erfindungsgemäß alle Enzyme zu verstehen, die in der Lage sind, Säureamidverknüpfungen von Proteinen zu hydrolysieren. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Proteasen werden unten detailliert beschrieben.

[0014] Borsäure und deren Derivate, wie hierin verwendet, bezieht sich auf Borsäure, die Salze und Ester der Borsäure, insbesondere Alkalimetall und Erdalkalimetallborate, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Als Salze werden insbesondere die Alkalimetallsalze eingesetzt, wobei hier die Natriumsalze besonders bevorzugt sind.

[0015] Die erfindungsgemäß eingesetzten Proteasen sind solche, die von der alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* mit der Aminosäuresequenz gemäß SEQ ID NO:1 abgeleitet sind. Die Protease wird dabei ausgewählt aus einer Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die mindestens 80 % Sequenzidentität mit der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge aufweist und jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position, die der Position 99 entspricht, die Aminosäuresubstitution 99E, sowie optional zusätzlich an den Positionen 3, 4 und 199, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, die Aminosäuresubstitutionen 3T, 4I und 199I aufweist.

[0016] In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäß eingesetzten Protease weist die Protease mindestens die Aminosäuresubstitutionen 3T, 4I, 99E und 199I, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, auf.

[0017] In den vorgenannten Ausführungsformen kann der Rest der Aminosäuresequenz, d.h. die Positionen, die nicht als substituiert genannt sind, denen in SEQ ID NO:1 entsprechen. Alternativ kann die Protease aber auch weitere Substitutionen aufweisen. Es ist so beispielsweise möglich und erfindungsgemäß erfasst, dass die wie oben beschriebenen Proteasen eine (oder mehrere) zusätzliche Aminosäuresubstitution(en) an einer oder mehreren der Positionen, die nicht den Positionen 3, 4, 99 und, bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, entsprechen, aufweisen.

[0018] In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Protease eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% oder 98,8% identisch ist, und jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position, die der Position 99 entspricht, die Aminosäuresubstitution 99E, sowie optional zusätzlich an den Positionen 3, 4 und 199, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, die Aminosäuresubstitutionen 3T, 4I und 199I aufweist.

[0019] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet das Merkmal, dass eine Protease die angegebenen Substitutionen aufweist, dass sie mindestens eine der entsprechenden Aminosäuren an den entsprechenden Positionen enthält, d.h. nicht alle der angegebenen Positionen anderweitig mutiert oder, beispielsweise durch Fragmentierung der Protease, deletiert sind.

[0020] Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local

alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) oder Programme, die auf diesen Programmen beziehungsweise Algorithmen basieren. Ferner möglich sind Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computerprogramm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert. Soweit nicht anders angegeben, wird die hierin angegebene Sequenzidentität mit dem BLAST-Algorithmus bestimmt.

[0021] Solch ein Vergleich erlaubt auch eine Aussage über die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen zueinander. Sie wird üblicherweise in Prozent Identität, das heißt dem Anteil der identischen Nukleotide oder Aminosäurereste an denselben oder in einem Alignment einander entsprechenden Positionen angegeben. Der weiter gefasste Begriff der Homologie bezieht bei Aminosäuresequenzen konservierte Aminosäure-Austausche in die Betrachtung mit ein, also Aminosäuren mit ähnlicher chemischer Aktivität, da diese innerhalb des Proteins meist ähnliche chemische Aktivitäten ausüben. Daher kann die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen auch Prozent Homologie oder Prozent Ähnlichkeit angegeben sein. Identitäts- und/oder Homologieangaben können über ganze Polypeptide oder Gene oder nur über einzelne Bereiche getroffen werden. Homologe oder identische Bereiche von verschiedenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen sind daher durch Übereinstimmungen in den Sequenzen definiert. Solche Bereiche weisen oftmals identische Funktionen auf. Sie können klein sein und nur wenige Nukleotide oder Aminosäuren umfassen. Oftmals üben solche kleinen Bereiche für die Gesamtaktivität des Proteins essentielle Funktionen aus. Es kann daher sinnvoll sein, Sequenzübereinstimmungen nur auf einzelne, gegebenenfalls kleine Bereiche zu beziehen. Soweit nicht anders angegeben beziehen sich Identitäts- oder Homologieangaben in der vorliegenden Anmeldung aber auf die Gesamtlänge der jeweils angegebenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenz.

[0022] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet die Angabe, dass eine Aminosäureposition einer numerisch bezeichneten Position in SEQ ID NO:1 entspricht daher, dass die entsprechende Position der numerisch bezeichneten Position in SEQ ID NO:1 in einem wie oben definierten Alignment zugeordnet ist.

[0023] Es können auch funktionale Fragmente der hierin beschriebenen Proteasen eingesetzt werden. "Funktionale Fragmente", wie hierin verwendet, bezieht sich auf enzymatisch aktive Polypeptide, die im Vergleich zu der als Referenz dienenden Sequenz N- und/oder C-terminal um mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr Aminosäuren verkürzt sind. Die Aktivität solcher Fragmente beträgt mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 60, 70, 80, 90, 95 oder 100 % der Aktivität des Referenzzyms.

[0024] In verschiedenen Ausführungsformen ist die Protease dadurch gekennzeichnet, dass

(a) sie aus einer Protease wie oben beschrieben als Ausgangsmolekül erhältlich ist durch ein- oder mehrfache konservative Aminosäuresubstitution, wobei die Protease an der Position, die der Position 99 entspricht, die Aminosäuresubstitution 99E, sowie optional zusätzlich an den Positionen 3, 4 und 199, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, die Aminosäuresubstitutionen 3T, 4I und 199I aufweist; und/oder

(b) sie aus einer Protease wie oben beschrieben als Ausgangsmolekül erhältlich ist durch Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese und eine Aminosäuresequenz umfasst, die über eine Länge von mindestens 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267 oder 268 zusammenhängenden Aminosäuren mit dem Ausgangsmolekül übereinstimmt, wobei die Protease an der Position, die der Position 99 entspricht, die Aminosäuresubstitution 99E, sowie optional zusätzlich an den Positionen 3, 4 und 199, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1, die Aminosäuresubstitutionen 3T, 4I und 199I aufweist.

[0025] In weiteren Ausgestaltungen der Erfindung ist die mit einem solchen Verfahren erhältliche Protease noch mindestens zu 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, oder 98,8% identisch zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge.

[0026] In erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend fester Form vorliegen und in einer anderen Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, wobei flüssige oder Gelformen bevorzugt sind, ist das Enzym, d.h. die Protease, in einer Menge von 10^{-5} bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,005 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, in diesem enthalten. Die Mengenangaben beziehen sich dabei immer

auf das Aktivprotein und nicht die eingesetzte Enzymformulierung, die üblicherweise weitere Bestandteile enthält.

[0027] In verschiedenen Ausführungsformen kann die Protease in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein macht typischerweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen aus. Bevorzugt eingesetzte Protease-Zubereitungen enthalten von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,4 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 0,8 bis 10 Gew.-% der Protease, jeweils bezogen auf Aktivprotein und das Gesamtgewicht der Enzymzubereitung. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Wasch- oder Reinigungsmittel führen.

[0028] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0029] Ein erfindungsgemäßes Mittel bzw. eine erfindungsgemäß eingesetzte Enzymzubereitung kann mindestens einen Stabilisator, insbesondere ein Polyol, wie Glycerin oder 1,2-Ethylenglycol, und/oder ein Antioxidans, aber auch Inhibitoren, wie beispielsweise Borsäure und/oder Derivate davon oder Peptidinhibitoren, enthalten. Wenn die Enzymzubereitung Borsäure und/oder Derivate davon enthält, kann die Menge bereits der gewünschten Gesamtmenge im Wasch- und Reinigungsmittel entsprechen, oder sie kann niedriger sein, wobei dann der Rest bis zur Wunschkonzentration separat zugesetzt wird.

[0030] In den hierin beschriebenen Mitteln können die einzusetzenden Enzyme, beispielsweise Proteasen, ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In flüssigen Formulierungen werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0031] Die Proteasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern wie bereits oben erwähnt vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0032] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0033] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0034] Erfindungsgemäße Mittel können neben der Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: weitere Proteasen, Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz mindestens einer Amylase.

[0035] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine β -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase.

[0036] Die hierin beschriebenen Mittel umfassen alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsmittelarten, sowohl Konzentrate als auch unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Handwäsche beziehungsweise -reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte bzw. feste Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder, für die die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet wird, also neben manuellen und maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise auch Scheuermittel, Glasreiniger, WC-Duftspüler, usw. Zu den Wasch- und Reinigungsmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschhilfsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel hinzudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen. Ferner zählen zu Wasch- und Reinigungsmitteln im Rahmen der Erfindung auch Textilvor- und Nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen,

und auch solche Mittel, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet. In bevorzugten Ausführungsformen sind die Mittel der Erfindung allerdings Waschmittel, ganz besonders bevorzugt Flüssigwaschmittel, wobei hier auch gelförmige Formulierung erfasst werden. "Flüssig", wie hierin verwendet, bezieht sich auf die Eigenschaft, dass die Formulierung bei Anwendungsbedingungen (20°C, 1013 mbar) fließfähig, d.h. gießbar, beispielsweise aus einer Verpackung, wie z.B. einer Kunststoffflasche, ist.

[0037] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen daher alle flüssigen Darreichungsformen hierin beschriebener Mittel, die gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen bestehen können. Zu den Darreichungsformen des Mittels zählen Pouches. Das Mittel kann beispielsweise in Form eines nicht-wässrigen Flüssigwasch- oder-geschirrspülmittels oder in Form eines wässrigen Flüssigwasch- oder -geschirrspülmittels vorliegen, wobei jeweils Flüssigwaschmittel bevorzugt sind. Weiterhin kann das Mittel als Einkomponentensystem vorliegen. Solche Mittel bestehen aus einer Phase. Alternativ kann ein Mittel auch aus mehreren Phasen bestehen. Ein solches Mittel ist demnach in mehrere Komponenten aufgeteilt.

[0038] Die hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittel können ferner zusätzlich alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, wobei bevorzugt mindestens ein weiterer Inhaltsstoff in dem Mittel vorhanden ist. Die hierin beschriebenen Mittel können insbesondere Tenside, Builder (Gerüststoffe), Bleichmittel oder Bleichaktivatoren enthalten. Ferner können sie wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sowie Kombinationen hiervon enthalten.

[0039] Vorteilhafte Inhaltsstoffe hierin beschriebener Mittel sind offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO2009/121725, dort beginnend auf Seite 5, vorletzter Absatz, und endend auf Seite 13 nach dem zweiten Absatz. Auf diese Offenbarung wird ausdrücklich Bezug genommen und der dortige Offenbarungsgehalt in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen.

[0040] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel mindestens ein Tensid enthalten. Dabei ist es wiederum besonders bevorzugt, wenn bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung Tensid in einer Gesamtmenge von 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-% insbesondere 30 bis 60 Gew.-% enthalten ist.

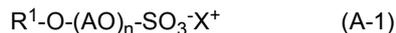
[0041] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Erfindungsgemäß kann die flüssige Zusammensetzung des zweiten Erfindungsgegenstandes eines oder mehrere der genannten Tenside umfassen. Besonders bevorzugt umfasst sie wenigstens ein oder mehrere Aniontenside (anionische Tenside), welche vorzugsweise in einer Gesamtmenge von 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der flüssigen Zusammensetzung, enthalten sind.

[0042] Das wenigstens eine anionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, C₁₂-C₁₈-Alkylsulfonate, Estersulfonate, Alk(en)ylsulfate, Fettalkoholethersulfate und Mischungen daraus. Es hat sich gezeigt, dass sich diese Sulfonat- und Sulfat-Tenside besonders gut zur Herstellung stabiler flüssiger Zusammensetzungen mit Fließgrenze eignen. Flüssige Zusammensetzungen, die als anionisches Tensid C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf und sind daher bevorzugt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkylsulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-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-C₁₈-Alkylsulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0043] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbeste der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbeste 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.

[0044] Als Alk(en)ylsulfate werden bevorzugt die Salze der Schwefelsäurehalbeste der Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der Oxo-Alkohole mit 10 bis 20 C-Atomen und diejenigen Halbeste sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die Alkylsulfate mit 12 bis 16 C-Atomen und Alkylsulfate mit 12 bis 15 C-Atomen sowie Alkylsulfate mit 14 und 15 C-Atomen bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

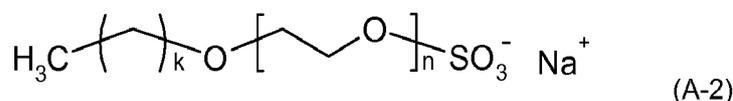
[0045] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-18-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (A-1)



[0046] In dieser Formel (A-1) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 der Formel (A-1) sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 der Formel (A-1) sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 20 C-Atomen.

[0047] AO steht in Formel (A-1) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n der Formel (A-1) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt ist n 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X ist ein einwertiges Kation oder den n -ten Teil eines n -wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

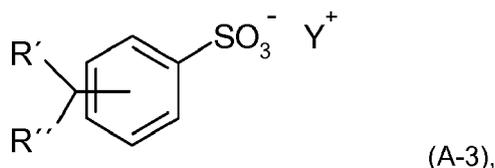
[0048] Besonders bevorzugte Mittel enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel A-2



mit $k = 11$ bis 19, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 EO ($k = 11$ bis 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. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0049] Es ist bevorzugt, dass die Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, eine Mischung aus Sulfonat- und Sulfat-Tensiden enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel C9-13-Alkylbenzolsulfonate und gegebenenfalls zusätzlich Fettalkoholethersulfate als anionisches Tensid.

[0050] Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in dem Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, mindestens ein anionisches Tensid der Formel (A-3) enthalten ist,



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, und Y^+ ein einwertiges Kation oder den n -ten Teil eines n -wertigen Kations (insbesondere Na^+) bedeuten.

[0051] Zusätzlich zu dem anionischen Tensid kann das Mittel/die Zusammensetzung auch Seifen enthalten. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

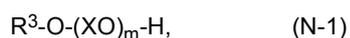
[0052] Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze vor, wobei sich besagtes Ammonium-Ion von mindestens einem besagten (C_2-C_6)-Alkanolamin ableitet. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Triethanolamin oder Methylethylamin.

[0053] Die Zusammensetzung kann (bevorzugt gemeinsam mit mindestens einem anionischen Tensid) auch wenigstens ein nichtionisches Tensid aufweisen. Das nichtionische Tensid umfasst alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fett-

säurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycoether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus. Es ist wiederum besonders bevorzugt, wenn bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Mittel nichtionisches Tensid in einer Gesamtmenge von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 35 Ge.-%, enthalten ist.

5 **[0054]** Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-
10 Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-14-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C9-11-Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder
15 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO (Propylenoxid)-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem
20 C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel einen C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₈-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0055] Besonders bevorzugt enthält das Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, mindestens ein nichtionisches Tensid gemäß Formel (N-1)



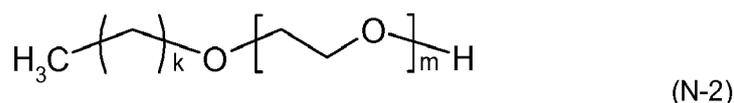
in der

30 R³ für einen linearen oder verzweigten C₈-C₁₈-Alkylrest, einen Arylrest oder Alkylarylrest,
XO unabhängig voneinander für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,
m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

35 **[0056]** In der vorstehenden Formel (N-1) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 5 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 C-Atomen und insbesondere mit 10 bis 19 C-Atomen. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 19 C-Atomen, beispielsweise
40 von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 19 C-Atomen.

[0057] AO der Formel (N-1) ist eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m der Formel (N-1) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10. Insbesondere ist m 3, 4, 5, 6 oder 7. Das erfindungsgemäße Mittel kann Mischungen von nichtionischen Tensiden enthalten, die verschiedene Ethoxylierungsgrade aufweisen. Bevorzugt sind Tenside mit Alkoxylierungs-/Ethoxylierungsgraden von mindestens 5.

[0058] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Fettalkoholalkoxylate solche der Formel



mit k = 9 bis 17, m = 3, 4, 5, 6 oder 7. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen und mit 7 EO (k = 11-17, m = 7 in Formel N-2).

[0059] Solche Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate sind unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LT7 (BASF), Lutensol® AO7 (BASF), Lutensol® M7 (BASF) und Neodol® 45-7 (Shell Chemicals) erhältlich.

[0060] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt zusätzlich mindestens einen weiteren Aktivstoff. Aktivstoffe

im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Enzyme (außer der erfindungsgemäß eingesetzten Protease), Gerüststoffe/Komplexbildner, Bleichmittel, Elektrolyte, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorbern.

[0061] Bevorzugt wird mindestens ein Aktivstoff ausgewählt aus Enzymen (zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Proteasen), optischen Aufhellern, Gerüststoffen, Lösemitteln, Antiredepositionsmitteln, Farbtransferinhibitoren, Konservierungsmitteln, Parfüm oder Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Aktivstoffe.

[0062] Es ist bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Enzym, insbesondere ausgewählt aus Amylase, Lipase, Mannanase, Cellulase, Pectatlyase oder Mischungen daraus, enthält. Es können neben der oben beschriebenen Protease auch weitere Proteasen enthalten sein.

[0063] Es ist ferner bevorzugt, dass mindestens ein optischer Aufheller in den Mitteln der Erfindung enthalten ist, der aus den Substanzklassen der Dis-tyrylbiphenyle, der Stilbene, der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren, der Cumarine, der Dihydrochinolinone, der 1,3-Diarylpyrazoline, der Naphthalsäureimide, der Benzoxazol-Systeme, der Benzisoxazol-Systeme, der Benzimidazol-Systeme, der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate und Mischungen daraus ausgewählt wird. Diese Substanzklassen an optischen Aufhellern weisen eine hohe Stabilität, eine hohe Licht- und Sauerstoffbeständigkeit und eine hohe Affinität zu Fasern auf.

[0064] Besonders gut und stabil lassen sich die folgenden optischen Aufheller, welche aus der Gruppe bestehend aus Dinatrium-4,4'-bis-(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilbendisulfonat, Dinatrium-2,2'-bis-(phenyl-styryl)disulfonat, 4,4'-Bis[(4-anilino-6-bis(2-hydroxyethyl)amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]stilben-2,2'-disulfonsäure, Hexanatrium-2,2'-[vinylbis[(3-sulphonato-4,1-phenylen)imino][6-(diethylamino)-1,3,5-triazin-4,2-diy]imino]]bis-(benzol-1,4-disulfonat), 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis[5-1,1-dimethylethyl)-benzoxazol (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE) und/oder 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)thiophen. ausgewählt sind, einarbeiten.

[0065] Die Zusammensetzung kann erfindungsgemäß weiterhin Gerüststoffe umfassen. Als Gerüststoffe sind beispielsweise 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] Als Gerüststoffe, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein können, sind insbesondere auch Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen. Als zusätzliche Gerüststoffe sind insbesondere organische Gerüststoffe geeignet, beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze oder auch als Säuren einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, insbesondere Glutaminsäure-N,N-Diessigsäure (GLDA) und Methylglycin-N,N-Diessigsäure (MGDA), sowie Mischungen aus diesen. 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. 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. 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. In flüssigen Waschmitteln werden bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie Acrylpolymere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g/mol eingesetzt.

[0069] Besonders bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Zitronensäure, oder Acrylpolymere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

[0070] Die Zusammensetzung enthält bevorzugt weiterhin zusätzlich ein oder mehrere nichtwässrige Lösemittel. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole oder Glykolether, wie beispielsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Glykolen, wie Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykol-

methylether, Propylenglykoethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie niedermolekularen Polyalkylenglykolen, wie PEG 400, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0071] Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykoethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykoethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykoethylether, 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.

[0072] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soil release-Wirkstoffe. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Mittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Solche sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Texcare® kommerziell erhältlich.

[0073] Als Antiredepositionsmittel sind insbesondere auf (Co)Polymere auf Basis von Polyethylenimin, auf Basis von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol oder auf Basis von Terephthalsäure-Polyestern einsetzbar, bevorzugt in Mischungen mit Antiredepositionsmitteln.

[0074] Die Zusammensetzung kann bevorzugt auch Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind.

[0075] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den 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 können 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 werden.

[0076] Es ist bevorzugt, dass der Farbübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Als Farbübertragungsinhibitor geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Polyethylenglykol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt. Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone (PVP) besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 2.500 bis 400.000 und sind kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von der BASF als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich. Die eingesetzten Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 auf. Kommerziell erhältlich ist ein PVP/PVI-Copolymer beispielsweise von der BASF unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56. Ein weiterer äußerst bevorzugt einsetzbarer Farbübertragungsinhibitor sind Polyethylenglykol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, welche beispielsweise unter der Bezeichnung Sokalan® HP 66 von der BASF erhältlich sind.

[0077] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten ferner vorzugsweise mindestens ein Alkalisierungsmittel oder dessen Salz in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%.

[0078] Die Gesamtmenge des Alkalisierungsmittels und dessen Salz, bzw die Gesamtmenge aller folgenden bevorzugten Vertreter, wird auf Basis der Basenform berechnet, d.h. wenn das Alkalisierungsmittel im erfindungsgemäßen Waschmittel (teilweise) in seiner Salzform vorliegt, wird bei der Mengenermittlung das Gegenion vernachlässigt und für den Salzanteil nur die Basenform ohne das aufgenommene Proton angenommen.

[0079] Die Alkalisierungsmittel werden bevorzugt ausgewählt aus (C₂ bis C₆)-Alkanolamin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen daraus.

[0080] Unter dem Begriff (C₂ bis C₆)-Alkanolamin sind erfindungsgemäß organische Aminverbindungen zu verstehen,

die ein Kohlenstoffgerüst aus zwei bis sechs Kohlenstoffatomen besitzen, an das mindestens eine Aminogruppe (bevorzugt genau eine Aminogruppe) und mindestens eine Hydroxygruppe (wiederum bevorzugt genau eine Hydroxygruppe) bindet.

[0081] Bei erfindungsgemäß bevorzugten (C_2 bis C_6)-Alkanolaminen handelt es sich bevorzugt um primäre Amine.

[0082] Im Rahmen der Erfindung ist es bevorzugt mindestens ein (C_2 bis C_6)-Alkanolamin mit genau einer Aminogruppe einzusetzen. Hierbei handelt es sich wiederum bevorzugt um ein primäres Amin.

[0083] Das erfindungsgemäß Mittel enthält bevorzugt mindestens ein (C_2 bis C_6)-Alkanolamin ausgewählt unter 2-Aminoethan-1-ol (Monoethanolamin), Tris(2-hydroxyethyl)amin (Triethanolamin), 3-Aminopropan-1-ol, 4-Aminobutan-1-ol, 5-Aminopentan-1-ol, 1-Aminopropan-2-ol, 1-Aminobutan-2-ol, 1-Aminopentan-2-ol, 1-Aminopentan-3-ol, 1-Aminopentan-4-ol, 3-Amino-2-methylpropan-1-ol, 1-Amino-2-methylpropan-2-ol, 3-Aminopropan-1,2-diol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol (insbesondere unter 2-Aminoethan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1-ol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol), oder Mischungen daraus. Monoethanolamin hat sich als ganz besonders geeignetes Alkalisierungsmittel erwiesen.

[0084] Ein solches (C_2 bis C_6)-Alkanolamin oder dessen Salz ist besonders bevorzugt in einer Gesamtmenge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, jeweils bezogen auf die basische Form.

[0085] Erfindungsgemäß sind flüssige Zusammensetzungen bevorzugt, insbesondere flüssige Ein- und Mehrkomponenten-Waschmittel. Diese können in einem Behälter (Pouch) aus wasserlöslichem Material vorportioniert sein. Der Behälter für ein Mehrkomponenten-Waschmittel umfasst mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Kammern (Mehrkammerpouch), beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Kammern. Diese Kammern sind derart voneinander getrennt, dass die enthaltenen flüssigen Zusammensetzungen des Waschmittels nicht miteinander in Kontakt treten. Diese Trennung kann beispielsweise durch eine Wand erfolgen, die aus demselben Material besteht wie der Behälter selbst.

[0086] Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, ein flüssiges Mehrkomponenten-Waschmittel in einem Behälter aus wasserlöslichem Material mit mindestens zwei voneinander getrennten Kammern zu konfektionieren, wobei sich in wenigstens einer Kammer die mindestens eine erste flüssige Zusammensetzung und in wenigstens einer hiervon verschiedenen Kammer die mindestens eine zweite flüssige Zusammensetzung befinden.

[0087] Wasserlöslich ist ein Material, wenn sich bei 20°C 0,1 g des Materials unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetrührer 300 rpm, Rührstab: 6,8 cm lang, Durchmesser 10 mm, Becherglas 1000mL niedrige Form der Fa. Schott, Mainz) innerhalb von 600 Sekunden derart in 800 mL Wasser auflöst, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Partikel des Materials mehr sichtbar sind.

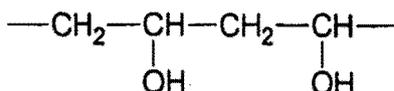
[0088] Die Wasserlöslichkeit des für die Herstellung von Pouches zur Umhüllung genutzten Materials in Form eines Films kann mit Hilfe eines in einem quadratischen Rahmen (Kantenlänge auf der Innenseite: 20 mm) fixierten quadratischen Films des besagten Materials (Film: 22 x 22 mm mit einer Dicke von 76 μ m) nach folgendem Messprotokoll bestimmt werden. Besagter gerahmter Film wird in 800 mL auf 20 °C temperiertes, destilliertes Wasser in einem 1 Liter Becherglas mit kreisförmiger Bodenfläche (Fa. Schott, Mainz, Becherglas 1000 mL, niedrige Form) eingetaucht, so dass die Fläche des eingespannten Films im rechten Winkel zur Bodenfläche des Becherglases angeordnet ist, die Oberkante des Rahmens 1 cm unter der Wasseroberfläche ist und die Unterkante des Rahmens parallel zur Bodenfläche des Becherglases derart ausgerichtet ist, dass die Unterkante des Rahmens entlang des Radius der Bodenfläche des Becherglases verläuft und die Mitte der Unterkante des Rahmens über der Mitte des Radius des Becherglasbodens angeordnet ist. Das Material sollte sich unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetrührer 300 rpm, Rührstab: 6,8 cm lang, Durchmesser 10 mm) innerhalb von 600 Sekunden derart auflösen, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Folienpartikel mehr sichtbar sind.

[0089] Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Material kann ein Polymer, ein Copolymer oder Mischungen dieser umfassen. Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

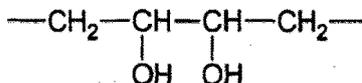
[0090] Bevorzugte wasserlösliche Materialien umfassen vorzugsweise mindestens anteilsweise wenigstens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, mit Sulphat, Carbonat und/oder Citrat substituierte Polyvinylalkohole, Polyalkylenoxide, Acrylamide, Celluloseester, Celluloseether, Celluloseamide, Cellulose, Polyvinylacetate, Polycarbonsäuren und deren Salze, Polyaminosäuren oder Peptide, Polyamide, Polyacrylamide, Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure, Copolymere von Acrylamiden und (Meth)Acrylsäure, Polysaccharide, wie beispielsweise Stärke oder Guar-Derivate, Gelatine und unter den INCI Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 auf. Besonders bevorzugt ist das wasserlösliche Material ein Polyvinylalkohol.

[0091] In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das wasserlösliche Material Mischungen unterschiedlicher Substanzen. Solche Mischungen ermöglichen die Einstellung der mechanischen Eigenschaften des Behälters und können den Grad der Wasserlöslichkeit beeinflussen.

[0092] Das wasserlösliche Material enthält bevorzugt mindestens einen Polyvinylalkohol und/oder mindestens ein Polyvinylalkoholcopolymer. "Polyvinylalkohol" (Kurzzeichen PVAL oder PVA gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

[0093] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98 bis 99 Mol-% beziehungsweise 87 bis 89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl beziehungsweise der Lösungsviskosität.

[0094] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0095] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das wasserlösliche Material wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das wasserlösliche Material zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol% beträgt.

[0096] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiole 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie L648, L734, Mowiflex LPTC 221 ex KSE sowie die Compounds der Firma Texas Polymers wie beispielsweise Vinex 2034.

[0097] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0098] 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.

[0099] Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkoholpolymer kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd beziehungsweise Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert beziehungsweise ketalisiert werden.

[0100] Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

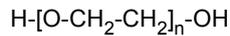
[0101] Dem als wasserlösliches Material geeigneten Folienmaterial kann neben Polyvinylalkohol zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0102] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz als wasserlösliches Material der wasserlöslichen Potion gemäß der Erfindung sind Folien, die unter der Bezeichnung Monosol M8630 von MonoSol LLC vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® KA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0103] Bevorzugte wasserlösliche Materialien sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfassen, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.

[0104] Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten.

[0105] Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben üblicherweise Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

[0106] Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapiteln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

[0107] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung wasserlösliche Materialien, welche ein Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus umfassen.

[0108] Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts (MG) aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Behälter im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen beziehungsweise Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

[0109] Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen beziehungsweise Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0110] Das wasserlösliche Material kann weitere Additive aufweisen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Weichmacher, wie beispielsweise Dipropylenglycol, Ethylenglycol oder Diethylenglycol, Wasser oder Aufschlussmittel.

[0111] Besonders bevorzugt wird Polyvinylalkohol als wasserlösliches Material eingesetzt. Dieses ist einerseits leicht zu verarbeiten und kostengünstig zu erhalten. Zudem ist es besonders gut in Wasser löslich und ermöglicht so vielfältige Einsatzmöglichkeiten des hergestellten Behälters.

[0112] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in dem wasserlöslichen Material zur Erhöhung der Produktsicherheit mindestens ein Bittermittel enthalten ist.

[0113] Bevorzugte Bittermittel weisen einen Bitterwert von mindestens 1.000, bevorzugt mindestens 10.000, beson-

ders bevorzugt mindestens 200.000 auf. Zur Bestimmung des Bitterwertes wird das im Europäischen Arzneibuch (5. Ausgabe Grundwerk, Stuttgart 2005, Band 1 Allgemeiner Teil Monografiegruppen, 2.8.15 Bitterwert S. 278) beschriebene standardisierte Verfahren verwendet. Als Vergleich dient eine wässrige Lösung von Chininhydrochlorid, dessen Bitterwert mit 200.000 festgelegt ist. Dies bedeutet, dass 1 Gramm Chininhydrochlorid 200 Liter Wasser bitter macht. Die interindividuellen Geschmacksunterschiede bei der organoleptischen Prüfung der Bitterkeit werden bei diesem Verfahren durch einen Korrekturfaktor ausgeglichen.

[0114] Ganz besonders bevorzugte Bittermittel werden ausgewählt aus Denatoniumbenzoat, Glycosiden, Isoprenoïden, Alkaloiden, Aminosäuren und Mischungen daraus, besonders bevorzugt Denatoniumbenzoat.

[0115] Glycoside sind organische Verbindungen der allgemeinen Struktur R-O-Z, bei denen ein Alkohol (R-OH) über eine glycosidische Bindung mit einem Zuckerteil (Z) verbunden ist.

[0116] Geeignete Glycoside sind beispielsweise Flavonoide wie Quercetin oder Naringin oder Iridoidglycoside wie Aucubin und insbesondere Secoiridoidglycoside wie Amarogentin, Dihydrofoliamentin, Gentiopikrosid, Gentiopikrin, Swertiamarin, Swerosid, Gentioflavosid, Centaurosid, Methiafolin, Harpagosid und Centapikrin, Saïlicin oder Kondurangin.

[0117] Isoprenoïde sind Verbindungen, die sich formal von Isopren ableiten. Beispiele sind insbesondere Terpene und Terpeneoide.

[0118] Geeignete Isoprenoïde umfassen beispielsweise Sequiterpenlactone wie Absinthin, Artabsin, Cnicin, Lactucin, Lactucopikrin oder Salonitenolid, Monoterpen-Ketone (Thujone) wie beispielsweise α -Thujon oder β -Thujon, Tetrarotriterpene (Limonoïde) wie Desoxylimonen, Desoxylimonensäure, Limonin, Ichangin, Iso-Obacunonsäure, Obacunon, Obacunonsäure, Nomilin oder Nomilinsäure, Terpene wie Marrubin, Prämarrubin, Carnosol, Carnosolsäure oder Quasin.

[0119] Alkaloïde bezeichnen natürlich vorkommende, chemisch heterogene, meist alkalische, stickstoffhaltige organische Verbindungen des Sekundärstoffwechsels, die auf den tierischen oder menschlichen Organismus wirken.

[0120] Geeignete Alkaloïde sind beispielsweise Chininhydrochlorid, Chininhydrogensulfat, Chinindihydrochlorid, Chininsulfat, Columbin und Coffein.

[0121] Geeignete Aminosäuren umfassen beispielsweise Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Arginin, Histidin, Valin und Asparaginsäure.

[0122] Besonders bevorzugte Bitterstoffe sind Chininsulfat (Bitterwert = 10.000), Naringin (Bitterwert = 10.000), Saccharoseoctaacetat (Bitterwert = 100.000), Chininhydrochlorid, Denatoniumbenzoat (Bitterwert > 100.000.000) und Mischungen daraus, ganz besonders bevorzugt Denatoniumbenzoat (z.B. erhältlich als Bitrex®).

[0123] Das wasserlösliche Material enthält bezogen auf dessen Gesamtgewicht bevorzugt Bittermittel (besonders bevorzugt Denatonium Benzoat) in einer Gesamtmenge von höchstens 1 Gewichtsteil Bitterstoff zu 250 Gewichtsteilen viskoelastischer, festförmiger Tensidzusammensetzung (1 : 250), besonders bevorzugt von höchstens 1 : 500, ganz besonders bevorzugt von höchstens 1 : 1000.

[0124] Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen von Textilien oder Reinigen von festen Oberflächen eingesetzt werden, insbesondere in Wasch- und Reinigungsverfahren.

[0125] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten bzw. festen Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird, insbesondere derart, dass die Protease in einer Menge von von 40 μ g bis 4g, vorzugsweise von 50 μ g bis 3 g, besonders bevorzugt von 100 μ g bis 2 g und ganz besonders bevorzugt von 200 μ g bis 1 g eingesetzt wird.

[0126] In verschiedenen Ausführungsformen zeichnet sich solche Verfahren dadurch aus, dass die Protease bei einer Temperatur von 0-100°C, bevorzugt 0-60°C, weiter bevorzugt 20-45°C und am meisten bevorzugt bei 40°C eingesetzt wird.

[0127] Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren bevorzugt sind. Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung oder Verdünnung dieses Mittels behandelt wird. Entsprechendes gilt für Verfahren zur Reinigung von allen anderen Materialien als Textilien, insbesondere von harten bzw. festen Oberflächen. Alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um die Anwendung eines hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittels bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

[0128] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für hierin beschriebene Mittel beschrieben sind, sind auch auf die vorstehend genannten Verfahren und Verwendungen anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden beschriebenen Verfahren und Verwendungen gilt.

Beispiele

Beispiel 1: Aktivitätsbestimmung der Protease

5 [0129] Es wurde folgende Waschmittelmatrix A eingesetzt:

Tabelle 1: Verwendete Waschmittelmatrix (A)

Chemischer Name	Gew.-% in der Formulierung
Wasser demin.	ad 100
Alkylbenzolsulfonsäure	20
C ₁₂₋₁₈ Fettalkoholethersulfat mit 2 EO	5
C ₁₂₋₁₈ Fettsäure Na-Salz	3
C ₁₂₋₁₄ Fettalkoholether mit 7EO	10
Phosphonat (HEDP)	2
Zitronensäure	3
Opt. Aufheller (Stilben-Typ)	0,1
NaOH	1
Monoethanolamin	8
1,2-Propylenglykol	12
Enzyme (Amylase, Mannanase, Lipase, Pectinase)	0,95
Duftstoff	1,00
Farbstoff	0,1

30 [0130] Folgende Formulierungen wurden hergestellt (alle Angaben in Gew.-%)

Tabelle 2: Formulierungen

	E1	E2	V1	V2
WM-Matrix A	96,5	96,5	96,5	96,5
Protease (erfindungsgemäß)	2	2	-	-
Referenzprotease			2	2
Borsäure	1,5	2,0	1,5	2,0
Wasser	0,5	-	0,5	-

45 [0131] Die Menge an NaOH wurde so gewählt, dass ein pH-Wert von 8,0 erreicht wurde.

[0132] Das erfindungsgemäße Enzym war ein Enzym mit der Aminosäuresequenz gemäß SEQ ID NO:1 und den Substitutionen 3T, 4I, 99E, 99I. Als Referenzprotease diente die Protease "Vinzon® 150 L" (7 Gew.-% aktives Protease-Enzym), erhältlich von Novozymes.

50 [0133] Die Formulierungen wurde frisch erzeugt und direkt auf die Reinigungsleistung bei einer Waschttemperatur von 20°C mit 28 enzym-sensitiven Anschmutzungen untersucht, um den enzymstabilisierenden Effekt der Borsäure bei langer Lagerung auszuschließen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde die Remission der Flecken einzeln in Y Einheiten (Farbmessgerät "Datacolor Spectraflash 600") gemessen. Der Waschtest wurde 5mal wiederholt und durchschnittliche Y-Werte für die einzelnen Flecken ermitteln und addiert, um einen Gesamt-Y-Wert zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Ergebnisse des Waschtests

E1	981
----	-----

EP 3 613 838 A1

(fortgesetzt)

E2	1002
V1	990
V2	989

5

10

[0134] Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Formulierung E2 die höchsten Y-Werte ergibt, was die beste Leistung in diesem Vergleich anzeigt. Ferner zeigt der Anstieg von E1 zu E2 an, dass sich bei gleicher Enzymkonzentration durch die Erhöhung der Borsäurekonzentration eine Verbesserung der Enzymleistung ergibt. Die Vergleichsformeln zeigen, dass sich durch eine Steigerung der Borsäurekonzentration bei dem Referenzenzym keine Verbesserung der Leistung ergibt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 3 613 838 A1

SEQUENCE LISTING

<110> Henkel AG & Co. KGaA

5 <120> Wasch- oder Reinigungsmittel mit gesteigerter Proteaseleistung

<130> 2017P34831EP

<160> 1

10 <170> PatentIn version 3.5

<210> 1

<211> 269

<212> PRT

15 <213> Bacillus lentus

<400> 1

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
 1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
 20 20 25 30

25 Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
 35

30 Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
 50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
 35 65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
 85 90 95

40 Asp Gly Arg Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
 100 105 110

45 Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
 115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
 130 135 140

50 Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
 145 150 155 160

55 Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
 165 170 175

EP 3 613 838 A1

	Asn	Asn	Asn	Arg	Ala	Ser	Phe	Ser	Gln	Tyr	Gly	Ala	Gly	Leu	Asp	Ile			
				180					185					190					
5	Val	Ala	Pro	Gly	Val	Asn	Val	Gln	Ser	Thr	Tyr	Pro	Gly	Ser	Thr	Tyr			
			195					200					205						
10	Ala	Ser	Leu	Asn	Gly	Thr	Ser	Met	Ala	Thr	Pro	His	Val	Ala	Gly	Ala			
		210					215					220							
15	Ala	Ala	Leu	Val	Lys	Gln	Lys	Asn	Pro	Ser	Trp	Ser	Asn	Val	Gln	Ile			
	225					230					235					240			
20	Arg	Asn	His	Leu	Lys	Asn	Thr	Ala	Thr	Ser	Leu	Gly	Ser	Thr	Asn	Leu			
					245					250					255				
25	Tyr	Gly	Ser	Gly	Leu	Val	Asn	Ala	Glu	Ala	Ala	Thr	Arg						
				260					265										

Patentansprüche

- 25 1. Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise Flüssigwaschmittel, enthaltend
 - 30 (i) Borsäure oder ein Derivat davon in einer Gesamtmenge von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels; und
 - (ii) mindestens eine Protease, wobei die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die mindestens 80 % Sequenzidentität mit der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge aufweist, wobei die Protease mindestens die Aminosäuresubstitution 99E, vorzugsweise mindestens die Substitutionen 3T, 4I, 99E, 199I, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 aufweist.
- 35 2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Protease in einer Menge von 10^{-5} bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,005 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels in diesem enthalten ist.
- 40 3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel ferner mindestens ein anionisches Tensid enthält, vorzugsweise mindestens ein anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe der C₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonate (LAS) und Fettalkoholethersulfate (FAEOS), besonders bevorzugt Kombinationen der vorgenannten.
- 45 4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel ferner mindestens ein nichtionisches Tensid enthält, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholether (FAEO).
- 50 5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel ferner mindestens einen weiteren Aktivstoff enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Enzyme, Gerüststoffe/Komplexbildner, Bleichmittel, Elektrolyte, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorbern.
- 55 6. Verwendung von Borsäure oder einem Derivat davon zur Steigerung der Reinigungsleistung eines protease-haltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, vorzugsweise Flüssigwaschmittels, wobei die die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die mindestens 80 % Sequenzidentität mit der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz

EP 3 613 838 A1

über deren Gesamtlänge aufweist, wobei die Protease mindestens die Aminosäuresubstitution 99E, vorzugsweise mindestens die Substitutionen 3T, 4I, 99E, 199I, jeweils bezogen auf die Nummerierung gemäß SEQ ID NO:1 aufweist und die Borsäure oder das Derivat davon in einer Menge von 1,5 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt wird.

- 5
7. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5, zum Waschen von Textilien oder Reinigen von festen Oberflächen.
- 10
8. Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 angewendet wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 19 17 4003

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2013/087545 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20. Juni 2013 (2013-06-20) * Seiten 15, 32; Anspruch 1 *	1-8	INV. C11D3/386
X	DE 10 2012 215642 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 6. März 2014 (2014-03-06) * Absätze [0072], [0079], [0081]; Ansprüche 1,10 *	1-8	
A	DE 10 2015 225465 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 22. Juni 2017 (2017-06-22) * Absätze [0006] - [0012], [0101]; Anspruch 1; Tabelle 1 *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. Dezember 2019	Prüfer van Klompenburg, Wim
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 19 17 4003

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-12-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2013087545 A1	20-06-2013	BR 112014014039 A2	13-06-2017
			CN 103987845 A	13-08-2014
			DE 102011088751 A1	20-06-2013
			EP 2791331 A1	22-10-2014
			ES 2630877 T3	25-08-2017
			HU E033241 T2	28-11-2017
			JP 6154822 B2	28-06-2017
			JP 2015507033 A	05-03-2015
20			KR 20140105006 A	29-08-2014
			MX 350254 B	31-08-2017
			PL 2791331 T3	29-09-2017
			RU 2014128801 A	10-02-2016
			US 2014295522 A1	02-10-2014
25		WO 2013087545 A1	20-06-2013	

	DE 102012215642 A1	06-03-2014	DE 102012215642 A1	06-03-2014
			EP 2892990 A1	15-07-2015
			EP 2893011 A1	15-07-2015
			PL 2892990 T3	28-02-2019
30			US 2015166939 A1	18-06-2015
			US 2015175939 A1	25-06-2015
			WO 2014037344 A1	13-03-2014
			WO 2014037345 A1	13-03-2014

35	DE 102015225465 A1	22-06-2017	KEINE	

40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2010020475 A [0006]
- WO 2010020476 A [0006]
- WO 2009121725 A [0039]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Subtilases: Subtilisin-like Proteases. **R. SIEZEN**. Subtilisin enzymes. 1996, 75-95 [0004]
- **ALTSCHUL, S.F. ; GISH, W. ; MILLER, W. ; MYERS, E.W. ; LIPMAN, D.J.** Basic local alignment search tool. *J. Mol. Biol.*, 1990, vol. 215, 403-410 [0020]
- **ALTSCHUL, STEPHAN F. ; THOMAS L. MADDEN ; ALEJANDRO A. SCHAFFER ; JINGHUI ZHANG ; HHENG ZHANG ; WEBB MILLER ; DAVID J. LIPMAN.** Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. *Nucleic Acids Res.*, 1997, vol. 25, 3389-3402 [0020]
- **CHENNA et al.** Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. *Nucleic Acid Research*, 2003, vol. 31, 3497-3500 [0020]
- **NOTREDAME et al.** T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. *J. Mol. Biol.*, 2000, vol. 302, 205-217 [0020]
- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0028]