

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

16. Juni 2016 (16.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/092009 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/386 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/079232

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. Dezember 2015 (10.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102014018149.9

10. Dezember 2014 (10.12.2014)

DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: BODE, Nicole; Wagnerstr. 3, 40212 Düsseldorf
(DE). GIESEN, Brigitte; Torfbruchstr. 83 a, 40625
Düsseldorf (DE). GÜLDNER, Annika; Hoffeldstr. 23,
40235 Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten;
Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).
O'CONNELL, Timothy; Peter-Roos-Straße 16, 40547
Düsseldorf (DE). MADENCI, Dilek; Königsiepen 72,
45259 Essen (DE). ZILLY CLAUDE, Felipe;
Lortzingstr.6, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

— mit dem Sequenzprotokollteil der Beschreibung (Regel 5
Absatz 2 Buchstabe a)

(54) Title: SOLID DETERGENTS AND CLEANING AGENTS WITH AMYLASE

(54) Bezeichnung : FESTES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT AMYLASE

(57) Abstract: The invention relates to solid detergents and cleaning agents containing amylase, the amino acid sequence of which
has been modified specifically for use in detergents and cleaning agents. The invention further relates to methods and uses of said
detergents and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft feste Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Amylase, deren Aminosäuresequenz
insbesondere im Hinblick auf den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verändert wurde. Die Erfindung betrifft ferner
Verfahren und Verwendungen dieser Wasch- und Reinigungsmittel.



WO 2016/092009 A1

Festes Wasch- und Reinigungsmittel mit Amylase

Die Erfindung betrifft ein festes Wasch und Reinigungsmittel enthaltend eine Amylase, vorzugsweise in Kombination mit einer Protease, wobei die Aminosäuresequenzen insbesondere im Hinblick auf den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verändert wurden. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren und Verwendungen dieser festen Wasch- und Reinigungsmittel.

Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Reinigungsmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme. 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 Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und 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 sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

Beispiele für die in Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, insbesondere aus *Bacillus lentus* DSM 5483, 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, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

Weitere in Wasch und Reinigungsmitteln einsetzbare Enzyme sind Amylasen. Für Amylasen können synonyme Begriffe verwendet werden, beispielsweise 1,4- α -D-Glucan-Glucanohydrolase oder Glycogenase. Erfindungsgemäß bevorzugte Amylasen sind α -Amylasen. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine α -Amylase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von α (1-4)-Glykosidbindungen in der Amylose der Stärke.

Im Stand der Technik bekannte Amylasen sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen sind im Folgenden geschildert. Die α -Amylase aus *Bacillus licheniformis* (erhältlich als Termamyl® von Novozymes oder Purastar®ST von dem Unternehmen Danisco/Genencor) und deren Weiterentwicklungsprodukte Duramyl® und Termamyl®ultra (Novozymes), Purastar®OxAm (Danisco/Genencor) und Keistase® (Daiwa Seiko Inc.), sowie die α -Amylasen aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sind geeignete Amylasen. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Weitere bekannte Amylasen sind die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) sowie die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae*. Weitere vorteilhaft in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Amylasen sind offenbart in den internationalen Offenlegungsschriften WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass eine erfindungsgemäße α -Amylase in festen Waschmitteln hervorragende Aktivität zeigt, die im Vergleich zu den bekannten Amylasen deutlich verbessert ist. Insbesondere werden Stärke-Flecken im Waschvorgang mit festen Waschmitteln effizienter entfernt. Zudem wurde überraschend herausgefunden, dass die erfindungsgemäße Amylase die Stabilität und die Leistung einer Protease in einem festen Wasch- und Reinigungsmittel verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein festes Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend 5-70 Gew.-% Tensid, 5-55 Gew.-% Carbonat, 0-10 Gew.-% Phosphat-Builder und eine α -Amylase, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zu der in SEQ ID NO.1 angegeben Sequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 89% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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%, 99%, 99,5% und bis zu 100% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 an einer oder mehreren der Positionen 180, 181, 182, 183 und 184 Deletionen aufweist.

Besonders bevorzugt ist eine Deletion von zwei Positionen ausgewählt aus 180+181, 181+182, 182+183 und 183+184, ganz besonders bevorzugt sind Deletionen an den Positionen 183+184 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1, insbesondere bevorzugt die Deletionen H183* + G184*.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße α -Amylase in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 weiterhin eine Aminosäuresubstitution an einer oder mehreren der Positionen 405, 421, 422 und 428 auf. Besonders bevorzugt sind die Substitutionen I405L; A421H, A422P und A428T.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße α -Amylase in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Deletionen H183* + G184* und zusätzlich die Substitutionen I405L, A421H, A422P und A428T auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das feste Wasch- oder Reinigungsmittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-35 Gew.-%, Aniontensid, 0-20 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Alkalisilikat-Builder, vorzugsweise Natriumsilikat-Builder, und 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, Zeolith-Builder auf.

In einer weiteren Ausführungsform weist das feste Wasch- oder Reinigungsmittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-35 Gew.-%, Aniontensid, 0-20 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Natriumsilikat-Builder und 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, Zeolith-Builder auf und/oder eine Protease, insbesondere Protease in einer Menge von 0,001-0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,06 Gew.-%.

Ganz bevorzugt weist das erfindungsgemäße feste Wasch- oder Reinigungsmittel 10 bis 30 Gew.-% Aniontensid, 0 bis 5 Gew.-% Phosphat-Builder, 5 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat-Builder, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Polyacrylat, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% Zeolith-Builder, 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Phosphonat, vorzugsweise HEDP auf.

Die erfindungsgemäße Protease umfasst eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 und/oder zu der in SEQ ID NO.3 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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%, 99%, oder zu 100% identisch ist.

Bevorzugt ist eine Protease, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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%, 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 an Position 99 die Aminosäure Glutaminsäure (E) aufweist.

Noch mehr bevorzugt ist eine Protease, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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% und 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 an Position 3 die Aminosäure Glutaminsäure (T), an Position 4 die Aminosäure Isoleucin (I) und an Position 199 die Aminosäure Isoleucin (I) aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform weist das feste Wasch- oder Reinigungsmittel 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Niotensid und/oder 0-25 Gew.-%, bevorzugt 0-15 Gew.-% einer Persauerstoffverbindung und/oder eine Protease gemäß SEQ ID NO.4 auf. In einer weiteren Ausführungsform weist das feste Wasch- oder Reinigungsmittel 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Niotensid aufweist.

In verschiedenen Ausführungsformen weist das feste Wasch- oder Reinigungsmittel Amylase in einer Menge von 0,001-0,15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,012 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels auf.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen festen Wasch-oder Reinigungsmittels zum Waschen von Textilien oder Reinigen von harten Oberflächen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen festen Wasch-oder Reinigungsmittels zum Entfernen von stärkehaltigen Anschmutzungen an Textilien oder harten Oberflächen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßen festes Wasch-oder Reinigungsmittel verwendet wird.

Aminosäurepositionen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit der Formulierung "Zählung gemäß SEQ ID NO. 1" angegeben werden, verstehen sich folgendermaßen: Die weiteren Aminosäurepositionen werden durch ein Alignment der Aminosäuresequenz einer erfindungsgemäßen Amylase oder Protease mit der Aminosäuresequenz, wie sie in SEQ ID NO. 1 angegeben ist, definiert. Weiterhin richtet sich die Zuordnung der Positionen nach dem reifen

(maturen) Protein. Diese Zuordnung ist insbesondere auch anzuwenden, wenn die Aminosäuresequenz eines erfindungsgemäßen Proteins eine höhere Zahl von Aminosäureresten umfasst als die Amylase oder Protease in SEQ ID NO. 1. Ausgehend von den genannten Positionen in der Aminosäuresequenz sind die Veränderungspositionen in einer erfindungsgemäßen Amylase oder Protease diejenigen, die eben diesen Positionen in einem Alignement zugeordnet sind.

Die erfindungsgemäße Kombination einer erfindungsgemäßen α -Amylase mit einer Protease in festen Wasch- und Reinigungsmitteln bewirkt eine verbesserte Reinigungsleistung des festen Wasch- und Reinigungsmittels an mindestens einer Protease-sensitiven Anschmutzung. Erfindungsgemäße α -Amylasen haben eine leistungsverbessernde Wirkung auf die ebenfalls im Wasch- und Reinigungsmittel enthaltene Protease und ermöglichen folglich unter anderem durch ihre Protease-stabilisierende Wirkung eine verbesserte Entfernung von mindestens einer, bevorzugt von mehreren Protease-sensitiven Anschmutzungen auf Textilien und/oder harten Oberflächen, beispielsweise Geschirr. Besonders vorteilhafte Reinigungsleistungen zeigen bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Wasch- und Reinigungsmittel an Blut-haltigen Anschmutzungen, beispielsweise an der Anschmutzung Blood/Milk/Ink: Produkt Nr. CFT C-05 erhältlich von CFT (Center For Testmaterials) B.V. Vlaardingen, Niederlande.

Durch bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden feste Wasch- und Reinigungsmittel mit verbesserter Reinigungsleistung gezielt im Hinblick auf Protease-sensitive Anschmutzungen hergestellt.

Bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Amylase und Protease Kombinationen erzielen solche vorteilhaften Reinigungsleistungen auch schon bei niedrigen Temperaturen, insbesondere in den Temperaturbereichen zwischen 10°C und 60°C, bevorzugt zwischen 15°C und 50°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 40°C. Weitere bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Amylase und Protease Kombinationen erzielen solche vorteilhaften Reinigungsleistungen in einem weiten Temperaturbereich, beispielsweise zwischen 15°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 60°C.

Unter Reinigungsleistung wird im Rahmen der Erfindung die Aufhellungsleistung an einer oder mehreren Anschmutzungen, insbesondere auf Wäsche oder Geschirr, verstanden. Im Rahmen der Erfindung weisen sowohl das Wasch- oder Reinigungsmittel, welches die Kombination aus Amylase und Protease umfasst beziehungsweise die durch dieses Mittel gebildete Wasch- oder Reinigungsflotte, als auch die Protease und Amylase selbst eine jeweilige Reinigungsleistung auf. Die Reinigungsleistung der Enzyme trägt somit zur Reinigungsleistung des Mittels beziehungsweise der durch das Mittel gebildeten Wasch- oder Reinigungsflotte bei. Die Reinigungsleistung wird bevorzugt ermittelt wie weiter unten angegeben.

Für die vorliegende Erfindung wird vornehmlich die Reinigungsleistung der Protease beleuchtet, wobei die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen α -Amylase indirekt durch die verbesserte Reinigungsleistung der Protease auf Protease-haltigen Anschmutzungen gezeigt wird.

Eine Protease weist eine proteolytische Aktivität auf, das heißt, sie ist zur Hydrolyse von Peptidbindungen eines Polypeptids oder Proteins befähigt, insbesondere in einem Wasch- oder Reinigungsmittel. Eine Protease ist daher ein Enzym, welches die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert und dadurch in der Lage ist, Peptide oder Proteine zu spalten. Bei den erfindungsgemäßen Amylasen und Proteasen handelt es sich vorzugsweise um die reife (mature) Amylase/Protease, d.h. um das katalytisch aktive Molekül ohne Signal- und/oder Propeptid(e). Soweit nicht anders angegeben beziehen sich auch die angegebenen Sequenzen auf jeweils reife Enzyme.

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. In der vorliegenden Patentanmeldung wurden alle Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern erstellt, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert.

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.

Die Reinigungsleistung wird in einem Waschsystem bestimmt, das ein Waschmittel in einer Dosierung zwischen 3,5 und 6,5 Gramm pro Liter Waschflotte sowie die Amylase und vorzugsweise die Protease enthält. Die zu vergleichenden Amylasen werden konzentrationsgleich (bezogen auf aktives Protein) eingesetzt. Die Reinigungsleistung der Protease wird gegenüber einer Blut-Anschmutzung durch Messung des Weißheitsgrades der gewaschenen Textilien bestimmt. Der Waschvorgang erfolgt für 70 Minuten bei einer Temperatur von 40°C, wobei das Wasser eine Wasserhärte zwischen 13,5 und 16,5° (deutsche Härte) aufweist.

Die Konzentration der Protease in dem für dieses Waschsystem bestimmten Waschmittel beträgt von 0,001-0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Konzentration der Amylase in dem für dieses Waschsystem bestimmten Waschmittel beträgt von 0,001-0,15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,012 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein.

Bevorzugt beträgt die Dosierung des festen Waschmittels zwischen 3,5 und 6,0 Gramm pro Liter Waschflotte, beispielsweise 4,7, 4,9 oder 5,9 Gramm pro Liter Waschflotte. Bevorzugt wird gewaschen in einem pH-Wertebereich zwischen pH 8 und pH 10,5, bevorzugt zwischen pH 8 und pH 9.

Ein bevorzugtes pulverförmiges Waschmittel für ein solches Waschsystem ist wie folgt zusammengesetzt (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 10% lineares Alkylbenzolsulfonat (Natrium-Salz), 1,5% C12-C18-Fettalkoholsulfat (Natrium-Salz), 2,0% C12-C18-Fettalkohol mit 7 EO, 20% Natriumcarbonat, 6,5% Natriumhydrogencarbonat, 4,0% amorphes Natriumdisilikat, 17% Natriumcarbonat-peroxohydrat, 4,0% TAED, 3,0% Polyacrylat, 1,0% Carboxymethylcellulose, 1,0% Phosphonat, 27% Natriumsulfat, Rest: Schauminhibitoren, optischer Aufheller, Duftstoffe.

Bevorzugt beträgt die Dosierung des pulverförmigen Waschmittels zwischen 4,5 und 7,0 Gramm pro Liter Waschflotte, beispielsweise und besonders bevorzugt 4,7 Gramm pro Liter Waschflotte, oder 5,5, 5,9 oder 6,7 Gramm pro Liter Waschflotte. Bevorzugt wird gewaschen in einem pH-Wertebereich zwischen pH 9 und pH 11.

Der Weißheitsgrad, d.h. die Aufhellung der Anschmutzungen, als Maß für die Reinigungsleistung wird bevorzugt mit optischen Messverfahren bestimmt, bevorzugt photometrisch. Ein hierfür geeignetes Gerät ist beispielsweise das Spektrometer Minolta CM508d. Üblicherweise werden die für die Messung eingesetzten Geräte zuvor mit einem Weißstandard, bevorzugt einem mitgelieferten Weißstandard, kalibriert.

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. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration kann 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) erfolgen.

Zusätzlich zu den vorstehend erläuterten Aminosäureveränderungen können erfindungsgemäße Amylasen und Proteasen weitere Aminosäureveränderungen, insbesondere Aminosäure-Substitutionen, -Insertionen oder -Deletionen, aufweisen. Solche Amylasen und Proteasen sind beispielsweise durch gezielte genetische Veränderung, d.h. durch Mutageneseverfahren, weiterentwickelt und für bestimmte Einsatzzwecke oder hinsichtlich spezieller Eigenschaften (beispielsweise hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität, Stabilität, usw.) optimiert. Ferner können erfindungsgemäße Nukleinsäuren in Rekombinationsansätze eingebracht und damit zur Erzeugung völlig neuartiger Amylasen und Proteasen oder anderer Polypeptide genutzt werden.

Das Ziel ist es, in die bekannten Moleküle gezielte Mutationen wie Substitutionen, Insertionen oder Deletionen einzuführen, um beispielsweise die Reinigungsleistung von erfindungsgemäßen Enzymen zu verbessern. Hierzu können insbesondere die Oberflächenladungen und/oder der isoelektrische Punkt der Moleküle und dadurch ihre Wechselwirkungen mit dem Substrat verändert werden. So kann beispielsweise die Nettoladung der Enzyme verändert werden, um darüber die Substratbindung insbesondere für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln zu beeinflussen. Alternativ oder ergänzend kann durch eine oder mehrere entsprechende Mutationen die Stabilität der Amylase oder Protease erhöht und dadurch ihre Reinigungsleistung verbessert werden. Vorteilhafte Eigenschaften einzelner Mutationen, z.B. einzelner Substitutionen, können sich ergänzen. Eine hinsichtlich bestimmter Eigenschaften bereits optimierte Amylase oder Protease,

zum Beispiel hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Tensiden und/oder Bleichmitteln und/oder anderen Komponenten, kann daher im Rahmen der Erfindung zusätzlich weiterentwickelt sein.

Für die Beschreibung von Substitutionen, die genau eine Aminosäureposition betreffen (Aminosäureaustausche), wird folgende Konvention angewendet: zunächst wird die natürlicherweise vorhandene Aminosäure in Form des international gebräuchlichen Einbuchstaben-Codes bezeichnet, dann folgt die zugehörige Sequenzposition und schließlich die eingefügte Aminosäure. Mehrere Austausche innerhalb derselben Polypeptidkette werden durch Schrägstriche voneinander getrennt. Bei Insertionen sind nach der Sequenzposition zusätzliche Aminosäuren benannt. Bei Deletionen ist die fehlende Aminosäure durch ein Symbol, beispielsweise einen Stern oder einen Strich, ersetzt. Beispielsweise beschreibt A95G die Substitution von Alanin an Position 95 durch Glycin, A95AG die Insertion von Glycin nach der Aminosäure Alanin an Position 95 und A95* die Deletion von Alanin an Position 95. Diese Nomenklatur ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Enzymtechnologie bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch und-Reinigungsmittel enthaltend eine Kombination aus einer α -Amylase und einer Protease, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie aus einer erfindungsgemäßen Amylase als Ausgangsmolekül durch ein- oder mehrfache konservative Aminosäuresubstitution erhältlich ist. Der Begriff "konservative Aminosäuresubstitution" bedeutet den Austausch (Substitution) eines Aminosäurerestes gegen einen anderen Aminosäurerest, wobei dieser Austausch nicht zu einer Änderung der Polarität oder Ladung an der Position der ausgetauschten Aminosäure führt, z. B. der Austausch eines unpolaren Aminosäurerestes gegen einen anderen unpolaren Aminosäurerest. Konservative Aminosäuresubstitutionen im Rahmen der Erfindung umfassen beispielsweise: G=A=S, I=V=L=M, D=E, N=Q, K=R, Y=F, S=T, G=A=I=V=L=M=Y=F=W=P=S=T.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch und-Reinigungsmittel enthaltend eine Kombination aus einer α -Amylase und einer Protease, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie aus einer erfindungsgemäßen Amylase als Ausgangsmolekül erhältlich ist durch Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese und eine Aminosäuresequenz umfasst, die über eine Länge von mindestens 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 475, 480, 482, 484 oder 485 zusammenhängenden Aminosäuren mit dem Ausgangsmolekül übereinstimmt.

So ist es beispielsweise möglich, an den Termini oder in den Loops des Enzyms einzelne Aminosäuren zu deletieren, ohne daß dadurch die proteolytische Aktivität verloren oder vermindert wird. Ferner kann durch derartige Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese beispielsweise auch die Allergenizität betreffender Enzyme gesenkt und somit insgesamt ihre

Einsetzbarkeit verbessert werden. Vorteilhafterweise behalten die Enzyme auch nach der Mutagenese ihre proteolytische Aktivität, d.h. ihre proteolytische Aktivität entspricht mindestens derjenigen des Ausgangsenzyms. Auch Substitutionen können vorteilhafte Wirkungen zeigen. Sowohl einzelne wie auch mehrere zusammenhängende Aminosäuren können gegen andere Aminosäuren ausgetauscht werden.

Eine erfindungsgemäße Amylase kann zusätzlich stabilisiert sein, insbesondere durch eine oder mehrere Mutationen, beispielsweise Substitutionen, oder durch Kopplung an ein Polymer. Denn eine Erhöhung der Stabilität bei der Lagerung und/oder während des Einsatzes, beispielsweise beim Waschprozess, führt dazu, daß die enzymatische Aktivität länger anhält und damit die Reinigungsleistung verbessert wird. Grundsätzlich kommen alle im Stand der Technik beschriebenen und/oder zweckmäßigen Stabilisierungsmöglichkeiten in Betracht. Bevorzugt sind solche Stabilisierungen, die über Mutationen des Enzyms selbst erreicht werden, da solche Stabilisierungen im Anschluss an die Gewinnung des Enzyms keine weiteren Arbeitsschritte erfordern. Hierfür geeignete Sequenzveränderungen sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Weitere Möglichkeiten der Stabilisierung sind z. B.:

- Veränderung der Bindung von Metallionen, insbesondere der Calcium-Bindungsstellen, beispielsweise durch Austauschen von einer oder mehreren der an der Calcium-Bindung beteiligten Aminosäure(n) gegen eine oder mehrere negativ geladene Aminosäuren und/oder durch Einführen von Sequenzveränderungen in mindestens einer der Folgen der beiden Aminosäuren Arginin/Glycin;
- Schutz gegen den Einfluss von denaturierenden Agentien wie Tensiden durch Mutationen, die eine Veränderung der Aminosäuresequenz auf oder an der Oberfläche des Proteins bewirken;
- Austausch von Aminosäuren, die nahe dem N-Terminus liegen, gegen solche, die vermutlich über nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls in Kontakt treten und somit einen Beitrag zur Aufrechterhaltung der globulären Struktur leisten.

Bevorzugte Ausführungsformen sind solche, bei denen das Enzym auf mehrere Arten stabilisiert wird, da mehrere stabilisierende Mutationen additiv oder synergistisch wirken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Amylase wie vorstehend beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens eine chemische Modifikation aufweist. Eine Amylase mit einer solchen Veränderung wird als Derivat bezeichnet, d.h. die Amylase ist derivatisiert.

Unter Derivaten werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung demnach solche Proteine verstanden, deren reine Aminosäurekette chemisch modifiziert worden ist. Solche Derivatisierungen können beispielsweise in vivo durch die Wirtszelle erfolgen, die das Protein exprimiert. Diesbezüglich sind Kopplungen niedrigmolekularer Verbindungen wie von Lipiden oder

Oligosacchariden besonders hervorzuheben. Derivatisierungen können aber auch in vitro durchgeführt werden, etwa durch die chemische Umwandlung einer Seitenkette einer Aminosäure oder durch kovalente Bindung einer anderen Verbindung an das Protein. Beispielsweise ist die Kopplung von Aminen an Carboxylgruppen eines Enzyms zur Veränderung des isoelektrischen Punkts möglich. Eine solche andere Verbindung kann auch ein weiteres Protein sein, das beispielsweise über bifunktionelle chemische Verbindungen an ein erfindungsgemäßes Protein gebunden wird. Ebenso ist unter Derivatisierung die kovalente Bindung an einen makromolekularen Träger zu verstehen, oder auch ein nichtkovalenter Einschluss in geeignete makromolekulare Käfigstrukturen. Derivatisierungen können beispielsweise die Substratspezifität oder die Bindungsstärke an das Substrat beeinflussen oder eine vorübergehende Blockierung der enzymatischen Aktivität herbeiführen, wenn es sich bei der angekoppelten Substanz um einen Inhibitor handelt. Dies kann beispielsweise für den Zeitraum der Lagerung sinnvoll sein. Derartige Modifikationen können ferner die Stabilität oder die enzymatische Aktivität beeinflussen. Sie können ferner auch dazu dienen, die Allergenizität und/oder Immunogenizität des Proteins herabzusetzen und damit beispielsweise dessen Hautverträglichkeit zu erhöhen. Beispielsweise können Kopplungen mit makromolekularen Verbindungen, beispielsweise Polyethylenglykol, das Protein hinsichtlich der Stabilität und/oder Hautverträglichkeit verbessern.

Unter Derivaten eines erfindungsgemäßen Proteins können im weitesten Sinne auch Präparationen dieser Proteine verstanden werden. Je nach Gewinnung, Aufarbeitung oder Präparation kann ein Protein mit diversen anderen Stoffen vergesellschaftet sein, beispielsweise aus der Kultur der produzierenden Mikroorganismen. Ein Protein kann auch, beispielsweise zur Erhöhung seiner Lagerstabilität, mit anderen Stoffen gezielt versetzt worden sein. Erfindungsgemäß sind deshalb auch alle Präparationen eines erfindungsgemäßen Proteins. Das ist auch unabhängig davon, ob es in einer bestimmten Präparation tatsächlich diese enzymatische Aktivität entfaltet oder nicht. Denn es kann gewünscht sein, daß es bei der Lagerung keine oder nur geringe Aktivität besitzt, und erst zum Zeitpunkt der Verwendung seine enzymatische Funktion entfaltet. Dies kann beispielsweise über entsprechende Begleitstoffe gesteuert werden.

Zu dem Erfindungsgegenstand zählen alle denkbaren festen 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 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 festen 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 Reinigungsmittel 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.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel können neben der Amylase, insbesondere neben der Amylase und der Protease, weitere Enzyme enthalten. Als weitere Enzyme einsetzbar sind beispielsweise Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit einem oder mehreren der folgenden Aminosäureaustausche ausgehend von der genannten Lipase in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R., besonders bevorzugt T213R und N233R. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Cellulasen oder Hemicellulasen wie Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen oder β -Glucanasen enthalten.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Verschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Als weitere Enzyme einsetzbar sind auch Amylasen, wobei alle oben bereits beschriebenen Amylasen geeignet sind.

Die festen Wasch- oder Reinigungsmittel können neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen reinigungsaktive Substanzen enthalten, wobei Substanzen aus der Gruppe der Tenside, Gerüststoffe, Polymere, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger bevorzugt werden. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmitteln angegeben Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die im Mittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit „mindestens einem anionischen Tensid“, auf die Gesamtmenge von anionischen Tensiden die im Mittel enthalten ist, beziehen.

Die Angaben, die im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln angegeben werden, gelten ebenfalls für die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der hierin definierten Wasch- oder Reinigungsmittel als Wasch- oder Reinigungsmittel. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der hierin definierten Wasch- oder Reinigungsmittel als Textilwaschmittel, Waschmittel für die Handwäsche, Reisewaschmittel, Spülmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel oder WC-Reiniger. Beispielsweise erzeugt die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Spülbecken einen hervorragenden Schaum in der Reinigungsflotte, wenn die Flotte Schmutz trägt.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein anionisches Tensid“ bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene anionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von anionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

Die Mittel enthalten 5-70 Gew.-% Tensid, womit ein oder mehrere Tenside gemeint sind.

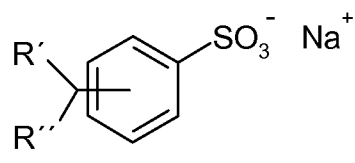
Ganz bevorzugt weisen die Mittel 5-55 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-35 Gew.-% Tensid auf. Dabei kommen insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage, aber auch kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside können enthalten sein.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C9-13-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 Alkansulfonate, die aus C12-18-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Vorzugsweise weist das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-35 Gew.-%, Anionensid auf.

Ganz bevorzugt, weist das Mittel 5-35 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat auf.

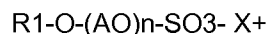
Geeignete Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



in der R' und R'' unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 6 bis 19, vorzugsweise 7 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat.

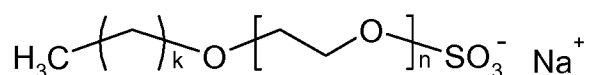
Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C12-C16-Alkylsulfate und C12-C15-Alkylsulfate sowie C14-C15-Alkylsulfate bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C7-21-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. Geeignete Alkylethersulfate sind beispielsweise Verbindungen der Formel



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. 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⁺, ½ Zn²⁺, ½ Mg²⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mn²⁺, und deren Mischungen.

In verschiedenen Ausführungsformen kann das Alkylethersulfat ausgewählt sein 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. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff „anionische Tenside“ auch Seifen verstanden.

Dementsprechend kommen Seifen als zusätzliche Bestandteile der Wasch- oder Reinigungsmittel in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside wie auch Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside und Seifen in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, insbesondere die Alkylbenzolsulfonate.

Vorzugsweise weist das Mittel 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-10 Gew.-% Niotensid auf.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. 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-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C9-11-Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-14-Alkohol mit 3 EO und C12-18-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte 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 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Der Begriff Carbonat meint im Sinne der vorliegenden Erfindung Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat. Vorzugsweise handelt es sich um Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Carbonat. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Alkalicarbonat. In bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Natriumcarbonat.

Ein Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und

200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

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

In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes „Builderblock“ soll hierbei ausgedrückt werden, daß die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten „Block“ zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicherweise enthalten sein können. Unter dem Begriff „wasserlöslich“ soll dabei verstanden werden, daß sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
- b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
- c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
- d) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, Phosphat-Builder, und
- e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,
- f) bis zu 10 Gew.-% Zeolith-Builder,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d), e) und f) in Mengen größer 10 Gew.-%.

Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen können (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethyldiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

Hinsichtlich der Komponente d) wird auf die Definition des Phosphat-Builders verwiesen.

Hinsichtlich der Komponente e) sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol geeignet. Diese Substanzklasse wurde im Detail bereits weiter oben beschrieben. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Unter dem Begriff Zeolith-Builder, wie er hierin verwendet wird, wird nicht nur Zeolith im eigentlichen Sinn verstanden, sowohl kristallines als auch amorphes Alkalialumosilikat. Zeolith liegt in dem Mittel in Mengen von 0 bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 5 Gew.-% vor. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Das Mittel weist vorzugsweise 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, Zeolith-Builder auf.

Der Begriff Alkalisilikat betrifft kristalline und amorphe Alkalisilikate. Kristalline Alkalisilikate umfassen schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Sie eignen sich zur Substitution von Zeolithen oder Phosphaten. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Bevorzugte amorphe Alkalisilikate sind amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten

Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate, wobei insbesondere die übertrockneten Silicate bevorzugt auch als Träger in den erfindungsgemäßen Granulaten vorkommen bzw. als Träger in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Das Mittel weist vorzugsweise 0-20 Gew.-%, vorzugsweise 0-15 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0-10 Gew.-% Alkalisilikat-Builder, vorzugsweise Natriumsilikat-Builder, auf.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0-1 Gew.-% Phosphat-Builder auf.

Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphat-Builder haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) bzw. Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) für die erfindungsgemäßen Mittel die größte Bedeutung. Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in dem Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Pentakaliumtriphosphat, wobei der Gewichtsanteil des Phosphats am Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0 bis 1 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel können in den dem Fachmann bekannten Konfektionsformen, also beispielsweise als Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten bereitgestellt werden.

Ein Stoff, z.B. eine Zusammensetzung oder ein Mittel ist gemäß Definition der Erfindung festförmig, wenn sie bei 25 °C und 1013 mbar im festen Aggregatzustand vorliegt.

Ein Stoff, z.B. eine Zusammensetzung oder ein Mittel ist gemäß Definition der Erfindung flüssig, wenn sie bei 25 °C und 1013 mbar im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Dabei umfasst flüssig auch gelförmig.

Feste, insbesondere pulverförmige, erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, können neben den erfindungsgemäßen Enzymen im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, wobei mindestens ein weiterer Inhaltsstoff in dem Mittel vorhanden ist. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sowie Kombinationen hiervon enthalten.

In einer Ausführungsform umfasst ein Wasch- oder Reinigungsmittel, ferner

- 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Tenside und/oder
- 0-10 Gew.-%, insbesondere 0-5 Gew.-% Phosphat-BUILDER und
- 5 Gew.-% bis 55 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, Carbonat-BUILDER und
- 0,01 bis 15 Gew.-% feste anorganische und/oder organische Säuren beziehungsweise saure Salze und/oder
- 0,01 bis 5 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle und/oder
- 0,01 bis 5 Gew.-% Vergrauungsinhibitor und/oder
- 0,01 bis 5 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor und/oder
- 0,01 bis 5 Gew.-% Schauminhibitor.

Optional kann das Mittel ferner optische Aufheller umfassen, bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen festen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Presskräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpresst. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn

mindestens eine Schicht vorverpresst wird. Dies wird vorzugsweise bei Presskräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Waschmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielfhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

Vorzugsweise umfasst das Mittel 0-25 Gew.-%, mehr bevorzugt 0-15 Gew.-% einer Persauerstoffverbindung.

Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen festen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können in den festen Mitteln Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw.

iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Die hydrophil substituierten Acylacetale und die Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, insbesondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz von Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können in festen Mitteln auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

Zu den erfindungsgemäßen festen Darreichungsformen zählen Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches enthaltend feste Mittel, die sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt vorliegen können. Alternativ liegt das Mittel als rieselfähiges Pulver vor, insbesondere mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 500 g/l bis 900 g/l oder 600 g/l bis 850 g/l.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle festen, pulverförmigen, flüssigen, gelförmigen oder pastösen Darreichungsformen der Mittel, die gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen bestehen können sowie in komprimierter oder nicht komprimierter Form vorliegen können. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellen daher Mittel dar, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Einkomponentensystem vorliegen. Solche Mittel bestehen bevorzugt aus einer Phase. Selbstverständlich können erfindungsgemäße Mittel aber auch aus mehreren Phasen bestehen, zum Beispiel zwei flüssige, zwei feste oder eine flüssige und eine feste Phase. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es in mehrere Komponenten aufgeteilt ist.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen vorzugsweise bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Wasser auf.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßes Mittel angewendet wird.

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 Oberflächen. Alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um die Anwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels oder einer erfindungsgemäßen Amylase, vorzugsweise in Kombination mit der Protease, bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Amylase, vorzugsweise in Kombination mit Protease, und sie enthaltende Mittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren gilt.

Alternative Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes stellen auch Verfahren zur Behandlung von Textilrohstoffen oder zur Textilpflege dar, bei denen in wenigstens einem Verfahrensschritt eine erfindungsgemäße Protease aktiv wird. Hierunter sind Verfahren für Textilrohstoffe, Fasern oder Textilien mit natürlichen Bestandteilen bevorzugt, und ganz besonders für solche mit Wolle oder Seide.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen, insbesondere derart, dass die Kombination aus Amylase und Protease in einer Menge von 40µg bis 4g, vorzugsweise von 50µg bis 3g, besonders bevorzugt von 100µg bis 2g und ganz besonders bevorzugt von 200µg bis 1g eingesetzt wird.

Um die Wasch und Reinigungsleistung von Enzymen zu untersuchen, kann der folgende Test vorgenommen werden:

Standardisiert verschmutzte werden Textilien eingesetzt. Es wird die folgende Anschmutzung verwendet:

- Blut/Milch/Tusche auf Baumwolle: Produkt Nr. C-05 erhältlich von CFT (Center For

Testmaterials) B.V. Vlaardingen, Niederlande

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend die erfindungsgemäße Amylase zeigen ein verbessertes Reinigungsverhalten im Vergleich zu entsprechenden Mitteln enthaltend die Amylase Stainzyme®. Der Vorteil ist besonders deutlich, wenn die Amylasen mit Protease kombiniert werden.

Es wurde die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen α -Amylase mit der Protease in festen phosphatarmen und carbonatreichen Waschmitteln durch die verbesserte Reinigungsleistung an Stärke-haltigen Anschmutzungen gezeigt. Zudem wurde beobachtet, dass die erfindungsgemäße Amylase überraschender Weise besonders gut in sogenannten Soluble-Builder-Formulierungen wirkt, d.h. in Formulierungen, die lediglich geringe Mengen an Zeolith- und Phosphat-Builder aufweisen. Die Verbesserung der Auswaschbarkeit zeigt sich insbesondere an Stärkeflecken und Lebensmittel mit Stärke wie Schokoladencreme.

Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Proteasen und sie enthaltende Mittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehende erfindungsgemäße Verwendung gilt.

Allgemeine Definitionen

Alle hierin zitierten Dokumente werden hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen. Die hierin veranschaulichend beschriebenen Erfindungen können in geeigneter Weise in Abwesenheit eines beliebigen Elements oder Elemente, Beschränkung oder Beschränkungen, die hier nicht spezifisch offenbart werden, durchgeführt werden. So können beispielsweise die Begriffe „umfassend“, „einschließlich“, „enthaltend“, etc. weit und ohne Beschränkung ausgelegt werden. Zusätzlich werden die Begriffe und Ausdrücke lediglich zur Beschreibung verwendet und nicht der Einschränkung verwendet, und es besteht keine Absicht bei der Verwendung solcher Begriffe und Ausdrücke irgendwelche Äquivalente der gezeigten und beschriebenen Merkmale oder Teile davon auszuschließen, sondern es ist offensichtlich, dass verschiedene Modifikationen innerhalb des Umfangs der beanspruchten Erfindung möglich sind. Somit versteht es sich, dass, obwohl die vorliegende Erfindung speziell anhand bevorzugter Ausführungsformen und optionaler Merkmale, Modifikationen und Variationen der Erfindungen offenbart wird, vom Fachmann auf diese zurückgegriffen werden kann und neue Modifikationen und Variationen entwickelt werden können, die innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen. Die Erfindung ist breit und generisch beschrieben worden. Jede der engeren Spezies und Untergruppen, die innerhalb der allgemeinen Offenbarung fallen, sind ebenfalls Teil der Erfindung. Dies umfasst die generische Beschreibung der Erfindung mit einem Vorbehalt oder negative

Einschränkung, die Gegenständen der Gattung ausschließt, unabhängig davon, ob das ausgeschnittene Material hier spezifisch angegeben wird. In den Fällen, wo Merkmale oder Aspekte der Erfindung in Form von Markush-Gruppen beschrieben werden, wird von den Fachleuten auf dem Gebiet erkannt, dass die Erfindung dadurch auch hinsichtlich jedes einzelnen Mitglieds oder Untergruppe von Mitgliedern der Markush-Gruppe beschrieben wird. Weitere Ausführungsformen der Erfindung werden aus den folgenden Ansprüchen ersichtlich.

Beispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:

Beispiel 1:

Untersuchung des erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittels enthaltend Amylase oder Amylase und Protease in der Waschmaschine.

Für dieses Beispiel werden standardisiert verschmutzte Textilien eingesetzt.

Es wird bei Vergleichsuntersuchungen jeweils die gleiche Menge Aktivenzym eingesetzt. Die Amylasen oder die Kombination von Amylasen und Proteasen werden on top zu einem pulverförmigen Waschmittel enthaltend 10% lineares Alkylbenzolsulfonat (Natrium-Salz), 1,5% C12-C18-Fettalkoholsulfat (Natrium-Salz), 2,0% C12-C18-Fettalkohol mit 7 EO, 20% Natriumcarbonat, 6,5% Natriumhydrogencarbonat, 4,0% amorphes Natriumdisilikat, 17% Natriumcarbonat-peroxohydrat, 4,0% TAED, 3,0% Polyacrylat, 1,0% Carboxymethylcellulose, 1,0% Phosphonat, 27% Natriumsulfat, Rest: Schauminhibitoren, optischer Aufheller, Duftstoffe gegeben.

Die Dosierung des pulverförmigen Waschmittels liegt zwischen 4,5 und 7,0 Gramm pro Liter Waschflotte. Gewaschen wird in einem pH-Werte von pH 8,5 bei 30°C, Wasserhärte 16°dH, in einer Miele W 1935, mit einer Gesamtwaschzeit von 70 min.

Beispiel 2:

Tabelle 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Pulverwaschmittel B im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Pulverwaschmitteln A und C.

Tabelle 1: Waschmittelrezepturen:

	A % AS	B % AS	C % AS
LAS-Na	12,5	12,5	3,4
FA 7EO	3,0	3,0	1,0
HEDP-Na4	1,1	1,1	0,3
Polycarboxylat	2,7	2,7	0,7
Natriumsilikat 2.1	7,0	7,0	22,0
Natriumcarbonat	20,1	20,1	2,0
Zeolith A	0,3	0,3	12,0
Natriumtripolyphosphat	-	-	12,0
Natriumsulfat/sonstiges	Auf 100	Auf 100	Auf 100,0
Natriumcarbonatperoxohydrat	10,0	10,0	17,0

TAED	3,5	3,5	5,0
Carboxymethylcellulose	1,3	1,3	0,6
Entschäumer	0,05	0,05	0,036
Protease * (as%)	0,01485	0,01485	0,01485
Thermamyl® (as %)	0,0308	-	-
Amylase * (as%)	-	0,01470	0,01470
Dosierung : 1 Schöpfkelle	65 g	65 g	65 g

Alle Angaben in Gew%

Protease * (Protease, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die folgenden Aminosäuresubstitution S3T, V4I, V199I, und ansonsten die in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz aufweist)

Amylase *: erfindungsgemäße Amylase

Beispiel 3: Waschversuch zum Nachweis der verbesserten Fleckentfernung

Verwendete Substanzen:

Für die Waschversuche wurden Haushaltswaschmaschinen (Miele W 1935, 53 Min. Waschzyklus, 16°d Wasserhärte) mit 3,5 kg Begleitwäsche sowie den angeschnutzten Stofflappen beladen. Zusätzlich wurden 65g / 115 ml des zu prüfenden Waschmittels zudosiert und bei 30°C gewaschen. Es wurde Waschmittel A aus Tabelle 1 als Referenz verwendet und mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel B verglichen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Weißgrad (Tristimulus-Wert Y ohne UV) spektralphotometrisch (Minolta CR200-1) bestimmt.

Die angegebenen Werte (Tabelle 2) sind Mittelwerte von 6 Bestimmungen. Die angeschnutzten Textilien wurden gekauft. Gezeigt sind die Mittelwerte der Remissionswerte in Spalte A (für Zusammensetzung A) und B (für Zusammensetzung B). Tabelle 3 gibt die Differenzen der Remissionswerte zum Standardwaschmittel sowie die Fehler bei der 6-fach Bestimmung (HSD) in Tabelle 3. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Amylase in der Waschmittelformulierung B zeigt im Vergleich zur Waschmittelformulierung A mit der Amylase Thermamyl® Verbesserungen der Auswaschbarkeit insbesondere an Stärkeflecken.

Tabelle 2: Absolutwerte des Waschversuches

			A	B
CFT CS26	Corn starch, colored	CO	50,4	60,1
CFT CS28	Rice starch, colored	CO	53,6	64,0
EMPA 162	corn starch, colored	PES/CO	57,5	67,9

Tabelle 3: Waschergebnisse mit statistischer Analyse bei einer 6-fach Bestimmung (HSD) nach Tukey

			B vs A	
			Diff.	HSD
CFT CS26	Corn starch, colored	CO	9,7	2,2
CFT CS28	Rice starch, colored	CO	10,4	2,2
EMPA 162	Corn starch, colored	PES/CO	10,4	2,3

Somit zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung B signifikant besser stärkehaltige Anschmutzungen entfernt.

Beispiel 4: Waschversuch zum Nachweis der verbesserten Fleckentfernung

Ein erfindungsgemäßes Pulverwaschmittel B im Vergleich mit einem nicht erfindungsgemäßen, phosphathaltigen, carbonatarmen Pulverwaschmittel C (Tabelle 1) wurde verwendet.

Verwendete Substanzen:

Für die Waschversuche wurden Haushaltswaschmaschinen (Miele W 1935, 53 Min. Waschzyklus, 16°d Wasserhärte) mit 3,5 kg Begleitwäsche sowie den angeschmutzten Stofflappen beladen. Zusätzlich wurden 65g / 115 ml des zu prüfenden Waschmittels zudosiert und bei 30°C gewaschen. Es wurde Waschmittel C aus Tabelle 1 als Referenz verwendet und mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel B verglichen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Weißgrad (Tristimulus-Wert Y ohne UV) spektralphotometrisch (Minolta CR200-1) bestimmt.

Die angeschmutzten Textilien wurden gekauft. Es wurden jeweils die Mittelwerte von 6 Bestimmungen gebildet und die Differenzen der Mittelwerte der Remissionswerte zwischen Waschmittel B und C sowie die Fehler bei der 6-fach Bestimmung (HSD) berechnet (Tabelle 4). Die Verwendung der erfindungsgemäßen Amylase in der Waschmittelformulierung B zeigt im

Vergleich zur Waschmittelformulierung C mit derselben Amylase einer Verbesserung der Auswaschbarkeit von Stärkeflecken.

Tabelle 4: Waschergebnisse mit statistischer Analyse bei einer 6-fach Bestimmung (HSD) nach Tukey

				B vs C	
				Diff.	HSD
CFT CS26	Corn starch, colored	CO		3,1	2,2
CFT CS28	Rice starch, colored	CO		2,5	2,4
EMPA 162	Corn starch, colored	PES/CO		2,4	2,2

Somit zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung B signifikant besser stärkehaltige Anschmutzungen entfernt.

Patentansprüche

1. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend 5-70 Gew.-% Tensid, 5-55 Gew.-% Carbonat, 0-10 Gew.-% Phosphat-Builder und eine α -Amylase, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zu der in SEQ ID NO.1 angegebenen Sequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 89% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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%, 99%, 99,5% und bis zu 100% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 an einer oder mehreren der Positionen 180, 181, 182, 183 und 184 Deletionen aufweist.
2. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, wobei die Amylase Deletionen an mindestens zwei Positionen ausgewählt aus den Positionen 180+181, 181+182, 182+183 und 183+184 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1, und ganz besonders bevorzugt an den Positionen 183+184 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 aufweist.
3. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die Amylase die Deletionen H183* + G184* in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 aufweist.
4. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 3, wobei die Amylase in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 weiterhin Aminosäuresubstitutionen an einer oder mehreren der Positionen 405, 421, 422 und 428 aufweist.
5. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 4, wobei die Amylase in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Substitutionen I405L; A421H, A422P und A428T aufweist.
6. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 5, wobei a) das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-35 Gew.-%, Aniontensid, 0-20 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Alkalisilikat-Builder, vorzugsweise Natriumsilikat-Builder, und 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, Zeolith-Builder aufweist und/oder b) das Mittel eine Protease, insbesondere Protease in einer Menge von 0,001-0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,06 Gew.-%, aufweist.
7. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 6, wobei a) die Protease eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 2 und/oder zu der in SEQ ID NO.3 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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% und 99% identisch ist oder b) die Protease eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren

Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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% und 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 an Position 99 die Aminosäure Glutaminsäure (E) aufweist oder c) die Protease eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 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% und 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 an Position 3 die Aminosäure Glutaminsäure (T), an Position 4 die Aminosäure Isoleucin (I) und an Position 199 die Aminosäure Isoleucin (I) aufweist.

8. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 7, wobei die Protease eine Protease gemäß SEQ ID NO.4 ist und/oder das Mittel 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0-10 Gew.-%, Niotensid und/oder 0-25 Gew.-%, bevorzugt 0-15 Gew.-% einer Persauerstoffverbindung aufweist.
9. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Amylase in einer Menge von 0,001-0,15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,012 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels in diesem enthalten sind.
10. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße feste Wasch- oder Reinigungsmittel 10 bis 30 Gew.-% Aniontensid, 0 bis 5 Gew.-% Phosphat-Builder, 5 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat-Builder, 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Polyacrylat, 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% Zeolith-Builder, 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Phosphonat, vorzugsweise HEDP aufweist.
11. Verwendung eines festen Wasch-oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1-10 zum Waschen von Textilien oder Reinigen von harten Oberflächen.
12. Verwendung eines festen Wasch-oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1-10 zum Entfernen von stärkehaltigen Anschmutzungen an Textilien oder harten Oberflächen.
13. Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein festes Wasch-oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1-10 verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/079232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/386
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/183920 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 20 November 2014 (2014-11-20) page 64 - page 70, line 21 page 74, line 10 - page 77, line 1 examples 1-9; tables A-S	1-13
X	WO 2009/149130 A2 (DANISCO US INC [US]; CUEVAS WILLIAM A [US]; ESTELL DAVID A [US]; HADI) 10 December 2009 (2009-12-10) paragraph [0267] - paragraph [0284]; claims 1-20	1-13
A	US 6 361 989 B1 (SVENDSEN ALLAN [DK] ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) column 34 - column 38	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2016

Date of mailing of the international search report

08/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

van Klompenburg, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/079232

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2014183920	A1	20-11-2014	CN	105209614 A		30-12-2015
			EP	2997142 A1		23-03-2016
			US	2016083704 A1		24-03-2016
			WO	2014183920 A1		20-11-2014

WO 2009149130	A2	10-12-2009	AU	2009256280 A1		10-12-2009
			AU	2013205901 A1		06-06-2013
			BR	PI0913402 A2		04-08-2015
			CA	2726265 A1		10-12-2009
			CN	102057040 A		11-05-2011
			DK	2447361 T3		05-01-2015
			EP	2300605 A2		30-03-2011
			EP	2447361 A2		02-05-2012
			EP	2623591 A2		07-08-2013
			ES	2527645 T3		27-01-2015
			JP	5492879 B2		14-05-2014
			JP	2011522536 A		04-08-2011
			US	2009314286 A1		24-12-2009
			US	2012156733 A1		21-06-2012
			WO	2009149130 A2		10-12-2009

US 6361989	B1	26-03-2002	US	6361989 B1		26-03-2002
			US	6528298 B1		04-03-2003
			US	2003211958 A1		13-11-2003
			US	2009317864 A1		24-12-2009
			US	2012283164 A1		08-11-2012
			US	2014200172 A1		17-07-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/386
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/183920 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 20. November 2014 (2014-11-20) Seite 64 - Seite 70, Zeile 21 Seite 74, Zeile 10 - Seite 77, Zeile 1 Beispiele 1-9; Tabellen A-S -----	1-13
X	WO 2009/149130 A2 (DANISCO US INC [US]; CUEVAS WILLIAM A [US]; ESTELL DAVID A [US]; HADI) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) Absatz [0267] - Absatz [0284]; Ansprüche 1-20 -----	1-13
A	US 6 361 989 B1 (SVENDSEN ALLAN [DK] ET AL) 26. März 2002 (2002-03-26) Spalte 34 - Spalte 38 -----	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

van Klompenburg, Wim

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/079232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2014183920	A1	20-11-2014	CN	105209614 A		30-12-2015
			EP	2997142 A1		23-03-2016
			US	2016083704 A1		24-03-2016
			WO	2014183920 A1		20-11-2014

WO 2009149130	A2	10-12-2009	AU	2009256280 A1		10-12-2009
			AU	2013205901 A1		06-06-2013
			BR	PI0913402 A2		04-08-2015
			CA	2726265 A1		10-12-2009
			CN	102057040 A		11-05-2011
			DK	2447361 T3		05-01-2015
			EP	2300605 A2		30-03-2011
			EP	2447361 A2		02-05-2012
			EP	2623591 A2		07-08-2013
			ES	2527645 T3		27-01-2015
			JP	5492879 B2		14-05-2014
			JP	2011522536 A		04-08-2011
			US	2009314286 A1		24-12-2009
			US	2012156733 A1		21-06-2012
			WO	2009149130 A2		10-12-2009

US 6361989	B1	26-03-2002	US	6361989 B1		26-03-2002
			US	6528298 B1		04-03-2003
			US	2003211958 A1		13-11-2003
			US	2009317864 A1		24-12-2009
			US	2012283164 A1		08-11-2012
			US	2014200172 A1		17-07-2014
