

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 000 136 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(21) Anmeldenummer: **98943758.7**

(22) Anmeldetag: **21.07.1998**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/04566

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/006515 (11.02.1999 Gazette 1999/06)

(54) **GLUCANASEHALTIGES REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN**

CLEANING AGENT FOR HARD SURFACES, CONTAINING GLUCANASE

PRODUIT DETERGENT CONTENANT DE LA GLUCANASE ET DESTINE AUX SURFACES DURES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE DK ES FI FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **30.07.1997 DE 19732750**

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

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

(72) Erfinder:

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

• **NITSCH, Christian**

D-40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 709 452

EP-A- 0 747 470

EP-A- 0 755 999

EP-A- 0 756 000

WO-A-92/06184

WO-A-95/35362

WO-A-96/16153

WO-A-96/23579

WO-A-97/13862

WO-A-97/19155

DE-A- 3 921 839

DE-A- 19 619 221

GB-A- 2 283 982

- **Produktbroschüre "Cereflo" Novo-Nordisk, Bagsvaerd, DK, 1997**

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

EP 1 000 136 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, die zur Erhöhung ihrer Reinigungsleistung β -Glucanase und ein Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen enthalten.

[0002] Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen und Amylasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Dies geht aus einer Fülle von Patentanmeldungen, wie beispielsweise der Anmeldung GB 2283982, hervor. Sie werden primär zur Entfernung von Protein-, Fett- beziehungsweise Stärkeanschmutzungen eingesetzt.

[0003] Im Zusammenhang mit Polysaccharid-Anschmutzungen besteht das Problem, daß natürlich vorkommende Polysaccharide, wie sie beispielsweise in Nahrungsmitteln enthalten sind, normalerweise nicht ausschließlich aus Stärke bestehen, sondern auch andere beziehungsweise anders verknüpfte Saccharide enthalten. Während für den Einsatz in Reinigungsmitteln für Geschirr vorgesehene α -Amylasen in aller Regel gut geeignet sind, den Stärkeanteil von Polysaccharid-Anschmutzungen in wasserlösliche Oligosaccharide zu hydrolysieren, kann ihr Vermögen zur Schmutzentfernung als verbesserungswürdig empfunden werden, wenn es sich um Anschmutzungen aus anderen Polysacchariden handelt oder diese größere Teile der Polysaccharid-Anschmutzungen ausmachen. So treten insbesondere in nicht oder wenig raffinierten Cerealien wie zum Beispiel Haferflocken, Müsli, Cornflakes oder Vollkornteig höhere Anteile an Glucanen und Lichenanen auf, die auf Geschirr, das mit diesen Nahrungsmitteln in Kontakt gekommen ist, zu nur schwer entfernbarer Anschmutzungen führen.

[0004] Im Stand der Technik sind bereits einzelne Beispiele zum Einsatz von β -Glucanasen und ähnlichen Hemicellulasen in Mitteln zur Reinigung harter Oberflächen beschrieben. Beispielsweise mit der Anmeldung WO 96/16153 werden ohne weitere Ausführungen Mittel offenbart, die neben Lipasen optional unter anderem auch β -Glucanasen enthalten können. In der Anmeldung EP 709 452 wird ein Xylanase-haltiges Reinigungsmittel beschrieben, das als eines unter zahlreichen anderen optional zusätzlich zu verwendenden Enzymen auch β -Glucanasen enthalten kann. In der Anmeldung EP 755 999 werden Mittel offenbart, die eine spezielle Amylase und eine Protease in bestimmten Konzentrationsbereichen enthalten; zusätzlich können sie weitere Enzyme enthalten, worunter u.a. auch β -Glucanasen sein können. Diesen drei Dokumenten ist gemeinsam, daß sie β -Glucanasen für Reinigungszwecke prinzipiell benennen, für ihren konkreten Einsatz jedoch keine detaillierten Angaben machen.

[0005] Mit der Anmeldung WO 95/35362 werden insbesondere Wasch-, aber auch Reinigungsmittel beschrieben, die Pflanzenzellwand-abbauende Enzyme,

unter anderem auch Lichenasen enthalten können. Bevorzugt sind hiernach Lichenasen aus Bacillus-Spezies. Hier wird auch eine Bestimmungsmethode der β -Glucan-spaltenden Aktivität angegeben, die auf einer Messung der Viskositätsreduktion beruht. Konkret beschrieben werden Mittel mit 2,25, 4,5 und 112 der auf diese Weise definierten Einheiten an β -glucanolytischer Aktivität pro ml der erhaltenen Waschflotte, beziehungsweise einwirkenden Lösung, jedoch nur im Zusammenhang mit bleichmittelfreien Rezepturen.

[0006] In den Anmeldungen DE 3921839 und WO 96/23579 werden Reinigungsmittel, bzw. Reinigungsverfahren zur Reinigung von Membranfiltern offenbart, die vorzugsweise in der Lebensmittelindustrie, besonders der Getränkeherstellung eingesetzt werden können. Demnach sollen Glucanasen in hohen Konzentrationen (5 - 500 BGU/ml, beziehungsweise bis nahe an 3 Gew.-%) und in Kombination mit anderen Enzymen wie Proteasen, bzw. Xylanasen und Cellulasen und weiteren aktiven Komponenten wie organische Lösungsmittel, beziehungsweise Säuren eingesetzt werden, und erst in anschließenden, gesonderten Waschgängen alkalische Peroxidlösungen zum Einsatz kommen.

[0007] Die Anmelderin hatte sich zum Ziel gesetzt, bezüglich den oben bezeichneten Anschmutzungen über den bekannten Stand der Technik hinaus Abhilfe zu schaffen und ein weiteres, vorzugsweise verbessertes Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, wie beispielsweise zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr zu entwickeln, das aufgrund einer darin enthaltenen β -Glucanase zusammen mit einem Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen eine verbesserte Reinigungsleistung gegenüber Polysaccharid-Anschmutzungen aufweist.

[0008] Gegenstand der Erfindung, mit der das vorstehende Problem gelöst werden soll, ist ein für die Anwendung zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr geeignetes Mittel, das neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39), und ein Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen enthält. Als β -Glucanasen sollen hier Enzyme aus der Klasse der Endo-1,3-1,4- β -Dglucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73; Lichenasen) bezeichnet werden. Ebenfalls als β -Glucanasen im Sinne der Erfindung gelten Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39; Lamininasen). β -Glucanasen spalten Mischglucane, die alternierend in 1,3- und 1,4- β -glucosidischer Bindung verknüpft sind, in Oligosaccharide. Solche polymeren Mischglucane sind in unterschiedlichen Anteilen in praktisch allen Getreideprodukten enthalten. Enzyme, welche diese zu spalten vermögen, wurden bisher vor allem in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Futtermittelindustrie, der Textilindustrie und der Stärkeverarbei-

tung eingesetzt (R. Borriss, β -Glucan-spaltende Enzyme", in H. Ruttloff, "Industrielle Enzyme", Kapitel 11.5, Behr's Verlag, Hamburg, 1994).

[0009] Erfindungsgemäß einsetzbare β -Glucanasen sind aus Mikroorganismen, beispielsweise *Achromobacter lunatus*, *Athrobacter luteus*, *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Disporotrichum dimorphosporum*, *Humicola insolens*, *Penicillium emersonii*, *Penicillium funiculosum* oder *Trichoderma reesei*, erhältlich. Ein handelsübliches Produkt wird zum Beispiel unter der Bezeichnung Cereflo® (Hersteller: NovoNordiskA/S) angeboten. Zu den bevorzugten β -Glucanasen gehört ein aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhältliches Enzym, das Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 197 32 751 ist.

[0010] β -Glucanase wird in erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingearbeitet, daß sie glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,05 U/g bis 2 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,5 U/g aufweisen. Die Bestimmung der glucanolytischen Aktivität beruht auf Modifizierungen des von M. Lever in Anal. Biochem. 47 (1972), 273-279 und Anal. Biochem. 81 (1977), 21-27 beschriebenen Verfahrens. Dazu wird eine 0,5 gewichtsprozentige Lösung von β -Glucan in 50 mM Glycinpuffer (pH 9,0) eingesetzt. 250 μ l dieser Lösung werden zu 250 μ l einer Lösung, die das auf glucanolytische Aktivität zu testende Mittel enthält, gegeben und 30 Minuten bei 40°C inkubiert. Anschließend werden 1,5 ml einer 1 gewichtsprozentigen Lösung von p-Hydroxybenzoesäurehydrazid (PAHBAH) in 0,5 M NaOH, die 1 mM Bismutnitrat und 1 mM Kaliumnatriumtartrat enthält, zugegeben und die Lösung wird 10 Minuten auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen (2 Minuten 0°C wird bei Raumtemperatur die Absorption bei 410 nm (zum Beispiel unter Verwendung eines Photometers Uvikon® 930) unter Verwendung einer Glukose-Eichkurve gegenüber einem Blindwert bestimmt. Als Blindwert wird eine Lösung herangezogen, die wie die Meßlösung vorbereitet wurde mit dem Unterschied, daß man die Glucan-Lösung erst nach der Zugabe der PAHBAH-Lösung zugibt. 1 U entspricht der Enzymmenge, die unter diesen Bedingungen 1 μ mol Glucose pro Minute erzeugt.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39) zusammen mit einem Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf harten Oberflächen, insbesondere auf Geschirr. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, durch den Einsatz einer β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC

3.2.1.39) zusammen mit einem Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die β -Glucanase, allein oder als Komponente eines Vorbehandlungsmittels, im Sinne eines Vorbehandlungsschrittes vor dem Spülvorgang auf mit Polysaccharid-Anschmutzungen verunreinigtes Geschirr aufgetragen werden. Vorzugsweise kommt die β -Glucanase dabei jedoch als Bestandteil einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmittel-, beziehungsweise Geschirrspülflotten enthalten kann, zum Einsatz. Dabei sind glucanolytische Aktivitäten im Bereich von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,15 U/l bis 1,5 U/l in der wäßrigen Reinigungslösung bevorzugt. Im Rahmen manueller oder insbesondere maschineller Spülverfahren, zum Beispiel dem üblichen Haushaltsspülen unter Einsatz von Spülmaschinen, müssen die genannten glucanolytischen Aktivitäten nicht über den gesamten Spülzyklus aufrechterhalten bleiben, um das gewünschte Reinigungsergebnis zu erzielen, solange gewährleistet ist, daß zumindest kurzfristig, beispielsweise über ca. 1 bis 20 Minuten, insbesondere 5 bis 15 Minuten, eine glucanolytische Aktivität im genannten Bereich auftritt.

[0012] β -Glucanase kann insbesondere zum Einsatz in teilchenförmigen Mitteln, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 für andere Enzyme beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

[0013] Da sich die Reinigungsleistung von amylolytischen und β -glucanolytischen Enzymen insbesondere in Mitteln für die Reinigung von Geschirr in unerwarteter Weise verstärkt, wenn man derartige Enzyme in Kombination einsetzt, enthält ein erfindungsgemäßes Mittel vorzugsweise zusätzlich zu β -Glucanase mindestens eine Amylase. Ein erfindungsgemäßes Mittel weist insbesondere eine amylolytische Aktivität im Bereich von etwa 0,5 U/g bis etwa 3 U/g, insbesondere von etwa 1 U/g bis etwa 2 U/g auf. Die Amylaseaktivität wird analog dem oben für die Glucanaseaktivität beschriebenen standardisierten Verfahren unter Einsatz von löslicher Stärke statt Glucan bestimmt.

[0014] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß eingesetzten β -Glucanase und dem Bleichmitteln auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, zusätzliche Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder

weitere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0015] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikrogaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0016] Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser polymeren Säuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als feinoder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes maschinelles Reinigungsmittel für Geschirr die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel

Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird jedoch vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, kann das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat variieren.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0019] Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprönsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkaliperborat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel 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.

[0020] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren 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, ins-

besondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucosylacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0021] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmel-

dung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0.0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0.01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0022] Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen und/oder zwitterionischen Tensiden, zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombina-

tion Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0023] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen außer der erfindungswesentlichen β -Glucanase und der obengenannten Oxidase solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

[0024] Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt wer-

den. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder aryl-substituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0025] Sofern die Reinigungsmittel, zum Beispiel bei Anwesenheit von Anionentensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltssioffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

[0026] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0027] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten diese 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat.

[0029] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form

wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0030] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granuläre oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere die Enzyme sowie gegebenenfalls Bleichmittel zu rechnen sind, hergestellt werden können.

[0031] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

[0032] Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0033] Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

[0034] Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele

[0035] Ein Reinigungsmittel (**V1**) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 31 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, 1 Gew.-Teil Protease- und 2 Gew.-Teile Amylase-Granulat (Termamyl® 60T), 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat und 4 Gew.-Teile N,N,N',N'-Tetraacetylenhydriamin (TAED), ein Mittel gemäß der Erfindung (**M1**), das ansonsten wie **V1** zusammengesetzt war, aber zusätzlich 1,7 Gew.-Teile Cereflo®200 L enthielt, und ein ebenfalls erfindungsgemäßes Mittel (**M2**), welches statt dessen die doppelte Aktivität an β -Glucanase aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) enthielt, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

[0036] In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 575 (Dosierungen von jeweils 25 g des zu testenden Mittels im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 4 mit standardisierten Haferflockenansammlungen versehene Teller gespült und die Entfernung der Ansammlung - nach Anfärbung mittels der Jod-Stärke-Reaktion - anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starke Ansammlung) bis 10 (= keinerlei Ansammlung erkennbar) benotet. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel **M1** und **M2** sind signifikant besser als der Wert für das Vergleichsprodukt **V1**.

Tabelle 1:

Noten für die Reinigungsleistung	
Mittel	Reinigungsleistung
M1	8,3
M2	7,5
V1	6,5

[0037] Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Mittel dem nicht erfindungsgemäßen Mittel in der Reinigungsleistung signifikant überlegen ist.

Patentansprüche

1. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, enthaltend neben üblichen mit diesem Enzym verträglichen Inhaltsstoffen eine β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39), und ein Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,05 U/g bis 2 U/g, insbesondere von 0,06 U/g bis 0,5 U/g aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine aus *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956) erhältliche β -Glucanase enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich mindestens eine Amylase enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine amylolytische Aktivität im Bereich von 0,5 U/g bis 3 U/g, insbesondere von 1 U/g bis 2 U/g aufweist.
6. Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthält.
7. Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat, enthält.
8. Verwendung einer β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39), zusammen mit einem Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen zur Entfernung von Polysaccharid-Anschmutzungen auf harten Oberflächen, insbesondere auf Geschirr.
9. Verfahren zum Entfernen von Polysaccharid-Anschmutzungen von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine β -Glucanase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolasen (EC 3.2.1.73) und Endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39) zusammen mit einem Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** man β -Glucanase und Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen als Bestandteile einer wäßrigen Reinigungslösung, die zusätzlich übliche Inhaltsstoffe von Reinigungslaugen enthalten kann, einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Reinigungslösung eine glucanolytische Aktivität im Bereich von 0,2 U/l bis 4 U/l, insbesondere von 0,15 U/l bis 1,5 U/l aufweist.

Claims

1. A composition for cleaning hard surfaces, more particularly tableware, which contains a β -glucanase selected from the group consisting of endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) and endo-1,3- β -D-glucosidasen (EC 3.2.1.39) besides typical ingredients compatible with this enzyme and a bleaching agent based on organic and/or inorganic peroxygen compounds.
2. A composition as claimed in claim 1, **characterized in that** it has a glucanolytic activity of 0.05 U/g to 2 U/g and more particularly in the range from 0.06 U/g to 0.5 U/g.
3. A composition as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** it contains a β -glucanase obtainable from *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956).
4. A composition as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** it contains at least one amylase in addition to β -glucanase.
5. A composition as claimed in claim 4, **characterized in that** it has an amylolytic activity of 0.5 U/g to 3 U/g and, more particularly, 1 U/g to 2 U/g.
6. A machine dishwashing detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains 20% by weight to 60% by weight of watersoluble organic builder, more particularly alkali metal citrate, 3% by weight to 20% by weight of alkali metal carbonate and 5% by weight to 40% by weight of alkali metal disilicate.
7. A machine dishwashing detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains 30 to 60% by weight of sodium phosphate, 5% by weight to 25% by weight of sodium carbonate or a mixture thereof with polymeric polycarboxylate, 5% by weight to 15% by weight of sodium perborate or percarbonate, 0.5% by weight to 7% by weight of a bleach activator which releases peroxocarboxylic

acid under perhydrolysis conditions, 0.5% by weight to 7.5% by weight of surfactant, 2% by weight to 30% by weight of sodium silicate and 0.1% by weight to 2% by weight of silver corrosion inhibitor, more particularly benzotriazole or a benzotriazole derivative.

8. The use of a β -glucanase selected from the group consisting of endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) and endo-1,3- β -D-glucosidases (EC 3.2.1.39) together with a bleaching agent based on organic and/or inorganic peroxygen compounds for removing polysaccharide soils on hard surfaces, more particularly on tableware.

9. A process for removing polysaccharide soils from hard surfaces, more particularly tableware, **characterized in that** a β -glucanase selected from the group consisting of endo-1,3-1,4- β -D-glucan-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) and endo-1,3- β -D-glucosidases (EC 3.2.1.39) is used together with a bleaching agent based on organic and/or inorganic peroxygen compounds.

10. A process as claimed in claim 9, **characterized in that** β -glucanase and bleaching agent based on organic and/or inorganic peroxygen compounds are used as constituents of an aqueous cleaning solution which may additionally contain typical ingredients of cleaning solutions.

11. A process as claimed in claim 10, **characterized in that** the aqueous cleaning solution has a glucanolytic activity of 0.2 U/l to 4 U/l and, more particularly, 0,15 U/l to 1,5 U/l.

Revendications

1. Produit pour le nettoyage des surfaces dures, en particulier la vaisselle contenant, outre les ingrédients usuels compatibles avec cette enzyme, une β -glucanase sélectionnée parmi le groupe constitué des endo-1,3-1,4- β -D-glucane-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) et des endo-1,3- β -D-glucosidases (EC 3.2.1.39), et un agent de blanchiment à base de composés peroxydiques organiques et/ou inorganiques.

2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente une activité glucanolytique située dans l'intervalle de 0,05 U/g à 2 U/g, en particulier de 0,06 U/g à 0,5 U/g.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient une β -glucanase pouvant être obtenue à partir de *Bacillus alkalophilus* (DSM 9956).

4. Produit selon une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** renferme en plus au moins une amylase.

5. Produit selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** présente une activité amylolytique située dans l'intervalle de 0,5 U/g à 3 U/g, en particulier de 1 U/g à 2 U/g.

6. Produit pour le nettoyage de la vaisselle en machine selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** renferme 20 à 60 % en poids d'adjuvant organique soluble dans l'eau, en particulier du citrate de métal alcalin, 3 à 20 % en poids de carbonate de métal alcalin et 5 à 40 % en poids de disilicate de métal alcalin.

7. Produit pour le nettoyage de la vaisselle en machine selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** renferme 30 à 60 % en poids de phosphate de sodium, 5 à 25 % en poids de carbonate de sodium ou d'un mélange de celui-ci avec du polycarboxylate polymère, 5 à 15 % en poids de perborate ou de percarbonate de sodium, 0,5 à 7 % en poids d'un activateur de blanchiment libérant de l'acide peroxocarboxylique dans des conditions de perhydrolyse, 0,5 à 7,5 % en poids de tensioactif, 2 à 30 % en poids de silicate de sodium et 0,1 à 2 % en poids d'un agent de protection contre la corrosion de l'argent, en particulier du benzotriazol ou un dérivé de benzotriazol.

8. Utilisation d'une β -glucanase sélectionnée parmi le groupe constitué des endo-1,3-1,4- β -D-glucane-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) et des endo-1,3- β -D-glucosidases (EC 3.2.1.39) avec un agent de blanchiment à base de composés peroxydiques organiques et/ou inorganiques, pour éliminer les salissures à base de polysaccharides sur les surfaces dures, en particulier la vaisselle.

9. Procédé d'élimination des salissures à base de polysaccharides des surfaces dures, en particulier de la vaisselle, **caractérisé en ce que** l'on utilise une β -glucanase sélectionnée parmi le groupe constitué des endo-1,3-1,4- β -D-glucane-4-glucanohydrolases (EC 3.2.1.73) et des endo-1,3- β -D-glucosidases (EC 3.2.1.39) avec un agent de blanchiment à base de composés peroxydiques organiques et/ou inorganiques.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'on utilise une β -glucanase et un agent de blanchiment à base de composés peroxydiques organiques et/ou inorganiques, comme constituants d'une solution aqueuse de nettoyage, qui peut contenir en plus des ingrédients usuels des bains de nettoyage.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse de nettoyage présente une activité glucanolytique située dans l'intervalle de 0,2 U/l à 4 U/l, en particulier de 0,15 U/l à 1,5 U/l.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55