(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
31. August 2017 (31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/144623 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 1/14 (2006.01) *C11D 3/16* (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/054251

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Februar 2017 (23.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 202 815.4
24. Februar 2016 (24.02.2016) DE

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

(72) Erfinder: **BUISKER, Detlef**; Drosselstraße 6, 45134 Essen (DE). **O'CONNELL, Timothy**; Mehlbeerenstr. 10, 86899 Landsberg am Lech (DE). **HERBST, Daniela**; Achenbachstraße 75, 40237 Düsseldorf (DE). **SCHMELING, Marianne**; Baumsweg 16, 41352 Korschenbroich (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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)*

(54) Title: STABILIZATION OF PROTEASE IN CLEANING AGENTS CONTAINING ALKYLBENZENE SULPHONATE

(54) Bezeichnung : STABILISIERUNG VON PROTEASE IN ALKYLBENZOLSULFONAT-HALTIGEN REINIGUNGSMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to the use of sodium formate, sodium sulphate, low aliphatic alcohols or boric acid and of esters or salts thereof in order to stabilize a protease in a cleaning agent containing at least one compound from the class of compounds of the formula $R\text{-}SO_3\text{-}Y^+$ (I), as defined herein. The invention further relates to a cleaning agent containing at least one compound of the formula (I), as defined herein, at least one protease, and at least one of the aforementioned compounds, which act as protease stabilizers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen oder Borsäure sowie deren Estern oder Salzen zur Stabilisierung einer Protease in einem Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Klasse der Verbindungen der Formel $R\text{-}SO_3\text{-}Y^+$ (I), wie hierin definiert. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie hierin definiert, mindestens eine Protease und mindestens eine der vorgenannten Verbindungen, die als Proteasestabilisator wirken.

WO 2017/144623 A1

„Stabilisierung von Protease in Alkylbenzolsulfonat-haltigen Reinigungsmitteln“

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen oder Borsäure sowie deren Estern oder Salzen zur Stabilisierung einer Protease in einem Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Klasse der Verbindungen der Formel $R\text{-}SO_3^- Y^+$ (I), wie hierin definiert. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie hierin definiert, mindestens eine Protease und mindestens eine der vorgenannten Verbindungen, die als Proteasestabilisator wirken.

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

Die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme sind Proteasen und hierunter insbesondere Serin- Proteasen. Sie dienen dem Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut.

In Gegenwart von anionischen Tensiden der Klasse der Alkylbenzolsulfonate, insbesondere der linearen Natrium-Alkylbenzolsulfonate (LAS-Na), sind Proteasen allerdings sehr instabil, wodurch bei hohen Alkylbenzolsulfonat-Gehalten die Reinigungskraft des Reinigungsmittels insgesamt vermindert wird. Generell ist mit hohen Tensidgehalten zwar eine Verbesserung der Proteasestabilität zu erreichen, jedoch sind derart hohe Tensidgehalte (> 24 Gew.-%) mit Alkylbenzolsulfonaten nicht realisierbar.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, Verbindungen zu identifizieren, mittels derer Verwendung Proteasen in Reinigungsmitteln, insbesondere Handgeschirrspülmitteln, mit einem hohen Anteil an anionischen Tensiden der Formel (I), wie hierin definiert, stabilisiert werden können.

Diese der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe wird nun dadurch gelöst, dass Reinigungsmitteln, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), wie hierin definiert, insbesondere mindestens ein lineares Alkylbenzolsulfonat, und mindestens eine Protease, zur Stabilisierung der Protease Natriumformiat, Natriumsulfat, ein niederer aliphatischer Alkohol und/oder Borsäure, ein Ester und/oder Salze davon zugesetzt wird.

In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf die Verwendung einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen und Borsäure sowie deren Estern und Salzen und Kombinationen davon zur Stabilisierung einer Protease in einem Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel

$R\text{-}SO_3^- Y^+$ (I),

wobei

R für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest steht,

Y für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+, K^+, NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+} und deren Mischungen, steht.

In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf ein Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend

a) mindestens eine Verbindung der Formel

$R\text{-}SO_3^- Y^+$ (I),

wobei

R für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest steht,

Y für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+, K^+, NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+} und deren Mischungen, steht;

b) mindestens eine Protease; und

c) mindestens einen Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen und Borsäure sowie deren Estern und Salzen und Kombinationen davon.

In noch einem Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung ferner auf die Verwendung eines wie hierin beschriebenen Reinigungsmittels, vorzugsweise Geschirrspülmittels, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittels, zum Reinigen von festen Oberflächen, sowie auf ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein wie hierin beschriebenes Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, angewendet wird.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Unter einem Reinigungsmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Reinigen von festen Oberflächen eignen, wie zum Beispiel Geschirrspülmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten im Detail beschrieben.

Unter einer Protease sind erfindungsgemäß alle Enzyme zu verstehen, die in der Lage sind, Säureamidverknüpfungen von Proteinen zu hydrolysieren. Geeignete Proteasen werden ebenfalls unten detaillierter beschrieben.

Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Numerische Bereiche, die in

dem Format „von x bis y“ angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält mindestens eine Protease und mindestens eine Verbindung, die die mindestens eine Protease in Anwesenheit einer Verbindung aus der Klasse der anionischen Tenside der Formel

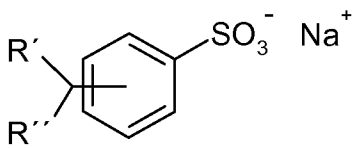
$R\text{-}SO_3^- Y^+$ (I)

zu stabilisieren vermag.

In dieser Formel (I) steht R für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest. Y 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 Y^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, und deren Mischungen.

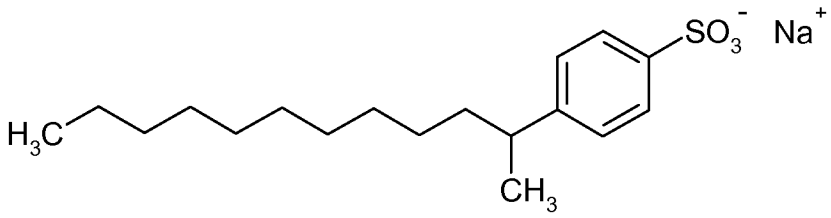
„Alkylaryl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf organische Reste, die aus einem Alkylrest und einem aromatischen Rest bestehen. Typische Beispiele für derartige Reste schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Alkylbenzolreste, wie Benzyl, Butylbenzolreste, Nonylbenzolreste, Decylbenzolreste, Undecylbenzolreste, Dodecylbenzolreste, Tridecylbenzolreste und ähnliche.

In verschiedenen Ausführungsformen sind derartige Tenside ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel A-1



(A-1),

in der R´ und R´´ zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 11 bis 15 und insbesondere 11 bis 13 C-Atome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter lässt sich durch die Formel A-1a beschreiben:



(A-1a).

In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei der Verbindung der Formel (I) vorzugsweise um das Natriumsalz eines linearen Alkylbenzolsulfonats.

In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln ist die mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anionischen Tenside der Formel (I) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 6 – 24 Gew.-% in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

In verschiedenen Ausführungsformen kann das Reinigungsmittel neben der mindestens einen Verbindung aus der Klasse der anionischen Tenside der Formel $R\text{-}SO_3^-\ Y^+$ (I) mindestens ein weiteres Tensid enthalten. Als weitere Tenside kommen insbesondere weitere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage.

In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise mindestens ein weiteres anionisches Tensid, insbesondere ein anionisches Tensid der Formel

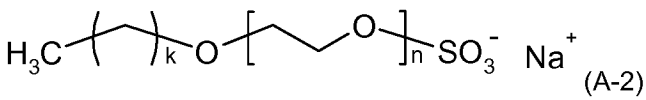
$R^1\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}SO_3^-\ X^+$ (II).

In dieser Formel (II) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10}-C_{20}-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 NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, und deren Mischungen.

Zusammenfassend enthalten Reinigungsmittel in verschiedenen Ausführungsformen somit mindestens ein weiteres anionisches Tensid ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel A-2



(A-2)

mit k = 11 bis 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. Besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO (k = 11-13, n = 2 in Formel A-2).

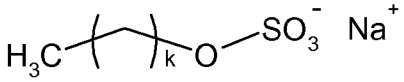
In verschiedenen Ausführungsformen enthält das Reinigungsmittel das mindestens eine zusätzliche anionische Tensid der Formel (II) in einer Menge von 2 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 – 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Weitere einsetzbare anionische Tenside sind die Alkylsulfate der Formel

R^2-O-SO_3^- X^+ (III).

In dieser Formel (III) steht R^2 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^2 sind abgeleitet von C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen. Y 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 Y+ können ausgewählt sein aus NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+}, und deren Mischungen.

In verschiedenen Ausführungsformen sind diese Tenside ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten der Formel A-3



(A-3)

mit k = 11 bis 19. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C_{12-14} Fettalkoholsulfate (k = 11-13 in Formel A-3).

In verschiedenen Ausführungsformen umfassen die Mittel mindestens ein nichtionisches Tensid, insbesondere mindestens ein Fettalkoholalkoxylat. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Reinigungsmittel daher mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel

$$R^3\text{-}O\text{-}(AO)_m\text{-}H \quad (IV),$$

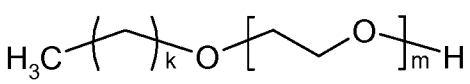
in der

R^3	für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest,
AO	für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,
m	für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

In der vorstehend genannten Formel (IV) steht R^3 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^3 sind abgeleitet von C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen.

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

Zusammenfassend sind handelt es sich bei vorzugsweise einzusetzenden Fettalkoholalkoxylaten um Verbindungen der Formel



(V),

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

Weitere nichtionische Tenside, die im Sinne der vorliegenden Erfindung in den beschriebenen Mitteln enthalten sein können, schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Aminoxide, Fettsäurealkanolamide, Hydroxymischether, Sorbitanfettsäurester, Polyhydroxyfettsäureamide und alkoxylierte Alkohole.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^{v})N^{+}CH_2COO^{-}$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^{v} gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10}-C_{18}-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11}-C_{17}-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^{+}\ X^{-}$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^{-} für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyldimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldidecylammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

In verschiedenen Ausführungsformen beträgt die Gesamtmenge der Tenside bezogen auf das Gewicht des Mittels 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 26 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäßen Enzymstabilisator handelt es sich um eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen und Borsäure sowie deren Estern und Salzen. Natürlich können auch zwei oder mehr dieser Verbindungen in Kombination eingesetzt werden. Die Salze der genannten Verbindungen können auch in Form von Hydraten, wie beispielsweise Natriumsulfat Dekahydrat, eingesetzt werden.

Der Begriff „niedere aliphatische Alkohole“, wie hierin verwendet, schließt Monoalkohole, Diole und höherwertige Alkohole mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen ein. Als zu der Gruppe der niederen aliphatischen Alkohole gehörend seien in diesem Zusammenhang insbesondere Polyole, beispielsweise Glycerin, (Mono)Ethylenglykol, (Mono)Propylenglykol oder Sorbit genannt, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt ist.

In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei dem mindestens einen Enzymstabilisator um Glycerin, Monopropylenglycol oder eine Kombination davon.

Neben dem mindestens einen Enzymstabilisator, ausgewählt aus der obenstehenden Gruppe, kann ein erfindungsgemäßes Mittel auch mindestens einen weiteren Stabilisator enthalten. Derartige Stabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt.

Reversible Proteaseinhibitoren schützen die in einem Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltenen Enzyme vor proteolytischem Abbau, indem die enzymatische Tätigkeit der in dem Mittel enthaltenen Proteasen reversible inhibiert wird. Als reversible Proteaseinhibitoren werden häufig Benzamidin-Hydrochlorid, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12}, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Auch manche als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein Enzym zu stabilisieren. Auch Calcium- und/oder Magnesiumsalze werden zu diesem Zwecke eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat.

Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C_8-C_{18} Polyoxyalkylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise, diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase.

Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig, etwa Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist die Protease in einer Menge von 0,01 – 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 0,4 Gew.-%, und der Enzymstabilisator in einer Menge von 0,01 - 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 – 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, in diesem enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym und der Enzymstabilisator in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Protease-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann der Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegeben Endkonzentrationen im Reinigungsmittel führen.

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

Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen, und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

Bei der erfindungsgemäß stabilisierten Protease handelt es sich daher vorzugsweise um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante vorzugsweise aus einer der folgenden ausgewählt ist:
- der Alkalischen Protease aus Bacillus amyloliquefaciens (BPN‘),

- der Alkalischen Protease aus Bacillus licheniformis (Subtilisin Carlsberg),
- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus Bacillus lentus, vorzugsweise aus Bacillus lentus (DSM 5483),
- der Alkalischen Protease aus Bacillus alcalophilus (DSM 11233),
- der Alkalischen Protease aus Bacillus gibsonii (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus Bacillus sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- der Alkalischen Protease aus Bacillus sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

Beispiele für die in den hierin beschriebenen Mitteln eingesetzten Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus Bacillus lentus oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab, bevorzugt sind hier die unter dem Handelsnamen PUR® von der Firma Novozymes erhätlichen Enzyme, sowie die unter der Bezeichnung Thor® von der Firma Thor Specialties (UK) Ltd. erhältlichen Enzyme.

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

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

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-

undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können neben der mindestens einen Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen.

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

In einer Ausführungsform sind die Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Reinigungsmittel. Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Wassergehalt mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reinigungsmittel.

Daneben können dem Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-

methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Das eine oder die mehreren nichtwässrigen Lösungsmittel ist/sind üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Reinigungsmittels weiter verbessern. Hierzu zählen beispielsweise Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, sowie weitere in Reinigungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Bitterstoffe, organische Salze, Desinfektionsmittel, strukturgebende Polymere, Entschäumer, verkapselte Inhaltsstoffe (z.B. verkapseltes Parfum), pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive.

Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden.

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30}-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören.

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Daneben können noch ein oder mehrere weitere – insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen – übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2,

Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 5,5 bis 7,5, bevorzugt ist.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H_2O und Trikaliumcitrat·H_2O.

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden.

Die Herstellung des Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Mittels zur Reinigung von harten Oberflächen.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der hierin beschriebenen Verbindungen zur Stabilisierung einer Protease in einem Reinigungsmittel, das mindestens eine Verbindung aus der Klasse der Verbindungen der Formel (I), wie hierin beschrieben, enthält.

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

Beispiele

Beispiel 1: Referenzrezeptur
16,0 % LAS-Na
6,0 % FAEOS
2,0 % Betain
0,1 % Amylase
0,2 % Protease
ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Beispiel 2: erfindungsgemäße Rezeptur
16,0 % LAS-Na
6,0 % FAEOS
2,0 % Betain
0,1 % Amylase
0,2 % Protease
1,0 % Stabilisator
ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Beispiel 3: Proteasestabilisierung

Protease	AW %RA	2W %RA	4W %RA	8W %RA
0,2 % HET Ultra 1000XL	100	60	36	15
0,2 % HET Ultra 1000L	100	39	19	4
0,2 % HET Ultra 1000L, 1 % Natriumformiat	100	70	57	32
0,2 % HET Ultra 1000L, 1 % Natriumsulfat Decahydrat	100	53	33	12
0,2 % HET Ultra 1000L, 1 % Glycerin	100	71	46	17
0,2 % HET Ultra 1000L, 1 % Monopropylenglycol	100	69	46	21
0,2 % HET Ultra 1000L, 1 % $B(OH)_3$	100	71	52	20
0,2 % HET 1000L, 1 % $B(OH)_3$	100	55	29	8

AW: Anfangswert; 2W: 2 Wochen; 4 W: 4 Wochen; 8 W: 8 Wochen; RA: Restaktivität

Ersichtlich wird, dass die Restaktivität der jeweiligen Enzymformulierung nach zwei beziehungsweise vier und acht Wochen durch Zugabe der unterschiedlichen erfindungsgemäßen Enzymstabilisatoren gegenüber den Referenzformulierungen (ohne Enzymstabilisator) weniger stark vermindert ist.

Beispiel 3: Proteasestabilisierung – Stabilisatorkombinationen

Protease	AW %RA	2W %RA	4W %RA	8W %RA
0,2 % HET Ultra 1000L	100%	50%	21%	5%
0,2 % HET Ultra 1000L +1 % $B(OH)_3$ + 1 % Monopropylenglycol	100%	82%	72%	43%
0,2 % HET Ultra 1000L +1 % $B(OH)_3$ + 1 % Natriumformiat	100%	87%	79%	55%
0,2 % HET Ultra 1000L + 1 % Monopropylenglycol + 1 % Natriumformiat	100%	90%	79%	60%
0,2 % HET Ultra 1000L + 1,5 % $B(OH)_3$	100%	79%	56%	37%
0,2 % HET Ultra 1000L + 1,5 % $B(OH)_3$ + 1% Monopropylenglycol	100%	82%	64%	46%
0,2 % HET Ultra 1000L + 1,5 % $B(OH)_3$ + 1 % Natriumformiat	100%	89%	72%	42%
0,2 % HET Ultra 1000L + 2 % Monopropylenglycol	100%	84%	72%	38%
0,2 % HET Ultra 1000XL	100%	67%	51%	24%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 1 % $B(OH)_3$	100%	82%	62%	33%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 1 % Natriumformiat	100%	95%	73%	58%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 1 % Monopropylenglycol	100%	87%	76%	49%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 1,5 % $B(OH)_3$	100%	83%	58%	32%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 2 % Monopropylenglycol	100%	89%	78%	62%
0,2 % HET Ultra 1000XL + 2 % Natriumformiat	100%	95%	85%	74%

Ersichtlich wird, dass die Restaktivität der jeweiligen Enzymformulierung nach zwei beziehungsweise vier und acht Wochen durch die Kombinationder unterschiedlichen erfindungsgemäßen Enzymstabilisatoren gegenüber den Referenzformulierungen (ohne Enzymstabilisator) ebenfalls weniger stark vermindert ist.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen und Borsäure sowie deren Estern und Salzen und Kombinationen davon zur Stabilisierung einer Protease in einem Reinigungsmittel, vorzugsweise einem Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt einem Handgeschirrspülmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel
   $R\text{-}SO_3^-\ Y^+$ (I),
   wobei
   R für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest steht,
   Y für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+, K^+, NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+} und deren Mischungen, steht.

2. Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend
   a) mindestens eine Verbindung der Formel
   $R\text{-}SO_3^-\ Y^+$ (I),
   wobei
   R für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest steht,
   Y für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na^+, K^+, NH_4^+, ½ Zn^{2+},½ Mg^{2+},½ Ca^{2+},½ Mn^{2+} und deren Mischungen, steht;
   b) mindestens eine Protease; und
   c) mindestens einen Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumformiat, Natriumsulfat, niederen aliphatischen Alkoholen und Borsäure sowie deren Estern und Salzen und Kombinationen davon.

3. Das Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, wobei die mindestens eine Verbindung der Formel (I) das Natriumsalz eines linearen Alkylbenzolsulfonats ist.

4. Das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, wobei der niedere aliphatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, Monopropylenglycol und Kombinationen davon.

5. Die Verwendung gemäß Anspruch 1 oder das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator in einer Menge von

0,01 – 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 – 2 Gew.-% in dem Reinigungsmittel enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

6. Die Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 5 oder das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei die mindestens eine Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 6 – 24 Gew.-% in dem Reinigungsmittel enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

7. Die Verwendung gemäß Anspruch 1, 5 oder 6 oder das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4 oder 6, wobei die mindestens eine Protease in einer Menge von 0,01 – 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 0,4 Gew.-% in dem Reinigungsmittel enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

8. Die Verwendung gemäß Anspruch 1, 5, 6 oder 7 oder das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, 6 oder 7, wobei das Reinigungsmittel mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Tensiden, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen (z.B. verkapseltes Parfum), pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven.

9. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 2 bis 4 oder 6 bis 8 zum Reinigen von festen Oberflächen, vorzugsweise als Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt als Handgeschirrspülmittel.

10. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, nach einem der Ansprüche 2 bis 4 oder 6 bis 8 angewendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/054251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D1/14 C11D3/04 C11D3/12 C11D3/16 C11D3/20
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 95/29223 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]; BORAX CONS LTD [GB]; NIELSEN LONE KIERSTEIN [DK]) 2 November 1995 (1995-11-02) example 3 page 12, line 18 - page 16, line 3 page 22, line 16 - page 23, line 4 -----	1-10
X	US 2014/228274 A1 (MIKKELSEN LISE MUNCH [DK]) 14 August 2014 (2014-08-14) tables 1, 3 paragraphs [0014] - [0015], [0095] - [0102] -----	1-8
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
21 April 2017	02/05/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Agra-Gutierrez, C

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/054251

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/06154 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 16 April 1992 (1992-04-16) example XIV page 49, line 29 - page 50, line 3 page 71, line 34 - page 73, line 11 -----	1-10
X	WO 2004/009752 A1 (CJ CORP [KR]; KIM CHEOL-WOO [KR]; KIM JAE-MAN [KR]; KIM WOO-HYUN [KR];) 29 January 2004 (2004-01-29) tables 1, 4, 7, 9 page 10, line 27 - page 11, line 24 -----	1-8

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/054251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9529223 A1	02-11-1995	AT 194645 T	15-07-2000
		AU 2343295 A	16-11-1995
		CA 2189012 A1	02-11-1995
		CN 1147831 A	16-04-1997
		DE 69518001 D1	17-08-2000
		DE 69518001 T2	11-01-2001
		EP 0793709 A1	10-09-1997
		ES 2149982 T3	16-11-2000
		US 5834415 A	10-11-1998
		WO 9529223 A1	02-11-1995
US 2014228274 A1	14-08-2014	BR 112013033816 A2	14-02-2017
		CN 103649289 A	19-03-2014
		EP 2726590 A1	07-05-2014
		JP 2014518304 A	28-07-2014
		US 2014228274 A1	14-08-2014
		WO 2013004635 A1	10-01-2013
WO 9206154 A1	16-04-1992	AT 155521 T	15-08-1997
		AU 663851 B2	26-10-1995
		BR 9106919 A	17-08-1993
		CA 2092556 A1	29-03-1992
		CN 1061042 A	13-05-1992
		CZ 9300373 A3	13-04-1994
		CZ 9300576 A3	13-04-1994
		DE 69126879 D1	21-08-1997
		DE 69126879 T2	19-02-1998
		EP 0550695 A1	14-07-1993
		IE 913410 A1	08-04-1992
		JP 2854136 B2	03-02-1999
		JP H06501042 A	27-01-1994
		NZ 240027 A	27-06-1995
		SK 21093 A3	06-10-1993
		SK 46293 A3	12-01-1994
		TR 25688 A	01-09-1993
		TW 200526 B	21-02-1993
		WO 9206154 A1	16-04-1992
WO 2004009752 A1	29-01-2004	AU 2003247189 A1	09-02-2004
		KR 20040008986 A	31-01-2004
		WO 2004009752 A1	29-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/054251

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D1/14 C11D3/04 C11D3/12 C11D3/16 C11D3/20
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 95/29223 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]; BORAX CONS LTD [GB]; NIELSEN LONE KIERSTEIN [DK]) 2. November 1995 (1995-11-02) Beispiel 3 Seite 12, Zeile 18 - Seite 16, Zeile 3 Seite 22, Zeile 16 - Seite 23, Zeile 4 -----	1-10
X	US 2014/228274 A1 (MIKKELSEN LISE MUNCH [DK]) 14. August 2014 (2014-08-14) Tabellen 1, 3 Absätze [0014] - [0015], [0095] - [0102] -----	1-8
X	WO 92/06154 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 16. April 1992 (1992-04-16) Beispiel XIV Seite 49, Zeile 29 - Seite 50, Zeile 3 Seite 71, Zeile 34 - Seite 73, Zeile 11 ----- -/--	1-10

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. April 2017	02/05/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Agra-Gutierrez, C

1

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/054251

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/009752 A1 (CJ CORP [KR]; KIM CHEOL-WOO [KR]; KIM JAE-MAN [KR]; KIM WOO-HYUN [KR];) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Tabellen 1, 4, 7, 9 Seite 10, Zeile 27 - Seite 11, Zeile 24 -----	1-8

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/054251

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9529223 A1	02-11-1995	AT 194645 T	15-07-2000
		AU 2343295 A	16-11-1995
		CA 2189012 A1	02-11-1995
		CN 1147831 A	16-04-1997
		DE 69518001 D1	17-08-2000
		DE 69518001 T2	11-01-2001
		EP 0793709 A1	10-09-1997
		ES 2149982 T3	16-11-2000
		US 5834415 A	10-11-1998
		WO 9529223 A1	02-11-1995
US 2014228274 A1	14-08-2014	BR 112013033816 A2	14-02-2017
		CN 103649289 A	19-03-2014
		EP 2726590 A1	07-05-2014
		JP 2014518304 A	28-07-2014
		US 2014228274 A1	14-08-2014
		WO 2013004635 A1	10-01-2013
WO 9206154 A1	16-04-1992	AT 155521 T	15-08-1997
		AU 663851 B2	26-10-1995
		BR 9106919 A	17-08-1993
		CA 2092556 A1	29-03-1992
		CN 1061042 A	13-05-1992
		CZ 9300373 A3	13-04-1994
		CZ 9300576 A3	13-04-1994
		DE 69126879 D1	21-08-1997
		DE 69126879 T2	19-02-1998
		EP 0550695 A1	14-07-1993
		IE 913410 A1	08-04-1992
		JP 2854136 B2	03-02-1999
		JP H06501042 A	27-01-1994
		NZ 240027 A	27-06-1995
		SK 21093 A3	06-10-1993
		SK 46293 A3	12-01-1994
		TR 25688 A	01-09-1993
		TW 200526 B	21-02-1993
		WO 9206154 A1	16-04-1992
WO 2004009752 A1	29-01-2004	AU 2003247189 A1	09-02-2004
		KR 20040008986 A	31-01-2004
		WO 2004009752 A1	29-01-2004