



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 10 2004 048 591 A1 2005.11.24**

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 048 591.7**

(22) Anmeldetag: **04.10.2004**

(43) Offenlegungstag: **24.11.2005**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/825**  
**C11D 3/386**

(66) Innere Priorität:  
**10 2004 020 430.6 27.04.2004**

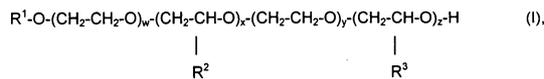
(71) Anmelder:  
**Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:  
**Kottwitz, Beatrix, Dr., 40699 Erkrath, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE**

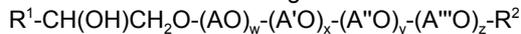
**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Reinigungsmittel mit Klarspültensid und einer speziellen  $\alpha$ -Amylase**

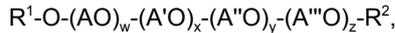
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel, enthaltend (a) ein oder mehrere nichtionische Tenside mit der allgemeinen Formel I:



in der  $R^1$  für einen  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest, die Gruppen  $R^2$  und  $R^3$  jeweils für bestimmte Kohlenwasserstoffreste und die Indizes w, x, y, z jeweils für ganze Zahlen bis 6 stehen, oder ein Tensidsystem aus mindestens einem nichtionischen Tensid F der allgemeinen Formel II:



und mindestens einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel III:



in denen  $R^1$  für einen  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest,  $R^2$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen, A, A', A'' und A''' jeweils für bestimmte Kohlenwasserstoffreste und w, x, y, und z jeweils für Werte bis zu 25 stehen, wobei dieses Tensidsystem die Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 4 und 100 : 1 aufweist, und (b) eine  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 sowie entsprechende Reinigungsverfahren und Verwendungsmöglichkeiten.

SEQ. 1	1	HHNGTNGTMM	QYFEWYLPND	GHHWNRLRSD	ASNLKDKGIS	AVWIPPAAWK	50
AA349		HHNGTNGTMM	QYFEWYLPND	GHHWNRLRSD	ASNLKDKGIS	AVWIPPAAWK	
SEQ. 1	51	ASQNDVGYGA	YDLYDLGFEF	QKGTIRTKYD	TRNQLQAQVN	ALKSNGIQVY	100
AA349		ASQNDVGYGA	YDLYDLGFEF	QKGTIRTKYD	TRNQLQAQVN	ALKSNGIQVY	
SEQ. 1	101	GDVVMNHKGG	ADATEMVKAV	EVNPNNRNQE	VSGEYTIKAW	TKFDFPGRGN	150
AA349		GDVVMNHKGG	ADATEMVRVAV	EVNPNNRNQE	VSGEYTIKAW	TKFDFPGRGN	
SEQ. 1	151	THSNFKWRWY	HFDGVDWDQS	RKLNRIYKF	R--GKGWDE	VDTEFGNYDI	200
AA349		THSNFKWRWY	HFDGVDWDQS	RKLNRIYKF	RGDGKGWDE	VDTEFGNYDI	
SEQ. 1	201	LMYADIDMDH	PEVVNELRNW	GWYTNLGL	DGFRIDAVKH	IKYSFTRDWI	250
AA349		LMYADIDMDH	PEVVNELRNW	GWYTNLGL	DGFRIDAVKH	IKYSFTRDWI	
SEQ. 1	251	NHVRSATGKN	MFAVAEFWKN	DLGAIENYLN	KTNNHNSVFD	VPLHYNLYNA	300
AA349		NHVRSATGKN	MFAVAEFWKN	DLGAIENYLN	KTNNHNSVFD	VPLHYNLYNA	
SEQ. 1	301	SKSGGNYDMR	QIFNGTVVQR	HPMHAVTFVD	NHDSQPPEAL	ESFVEEWFKP	350
AA349		SKSGGNYDMR	QIFNGTVVQR	HPMHAVTFVD	NHDSQPPEAL	ESFVEEWFKP	
SEQ. 1	351	LAYALTLTRE	QGYPSVFGD	YYGIPHTGVP	AMKSIDPIL	EARQKYAYGR	400
AA349		LAYALTLTRE	QGYPSVFGD	YYGIPHTGVP	AMKSIDPIL	EARQKYAYGR	
SEQ. 1	401	QNDYLDHNNI	IGWTREGNTA	HPNSGLATIM	SDGAGNKWM	FVGRNKAGQV	450
AA349		QNDYLDHNNI	IGWTREGNTA	HPNSGLATIM	SDGAGNKWM	FVGRNKAGQV	
SEQ. 1	451	WTDITGNKAG	TVTINADGWG	NFSVNGGSVS	IWVNK		485
AA349		WTDITGNRAG	TVTINADGWG	NFSVNGGSVS	IWVNK		

## Beschreibung

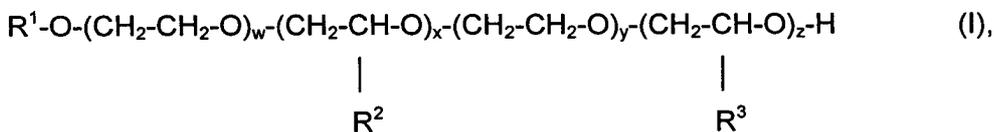
**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel, enthaltend spezielle nichtionische Tenside, die als Klarspültenside wirken, und eine  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 sowie entsprechende Reinigungsverfahren und Verwendungsmöglichkeiten.

**[0002]** Tenside, insbesondere nichtionische Tenside (Niotenside) sind als aktive Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln im Stand der Technik lange etabliert. Sie werden aufgrund ihrer Reinigungswirkung eingesetzt, was bedeutet, daß sie Anschmutzungen, insbesondere fetthaltige Anschmutzungen solubilisieren, so daß diese mit der Spülflotte ausgetragen werden. Prinzipiell sind hierfür auch kationische, anionische oder amphotere Tenside geeignet, aber gerade unter den Niotensiden wurden besonders leistungsfähige Vertreter gefunden, die sich dementsprechender Beliebtheit bei der Herstellung leistungsfähiger Mittel erfreuen. Dies gilt insbesondere für maschinelle Geschirrspülmittel. Denn aufgrund der Statik dieses Reinigungsverfahrens stellen gerade diese Mittel besondere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der auf die Anschmutzungen einwirkenden Inhaltsstoffe.

**[0003]** Eine weitere Tendenz bei der Entwicklung von Reinigern, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln besteht darin, möglichst viele Inhaltsstoffe nebeneinander, das heißt gleichzeitig in einer oder in unmittelbar nacheinander reagierenden Phasen vorzulegen. Hierunter fallen beispielsweise die „3in1“-Produkte, die nebeneinander den eigentlichen Reiniger, Spülsalz und Klarspüler enthalten.

**[0004]** Zusätzlich geht der Trend beim maschinellen Geschirrspülen aus ökologischen Gründen zu immer niedrigeren Temperaturen, immer kürzeren Spülzyklen und einer reduzierten Dosierung von Reinigungsmitteln, wobei in einigen Ländern auch Restriktionen bezüglich des Einsatzes bestimmter Inhaltsstoffe wie beispielsweise Phosphaten zu beachten sind.

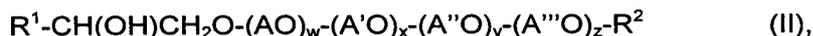
**[0005]** In den drei Patentanmeldungen DE 10136000 A1, DE 10136001 A1 und DE 10136002 A1 werden maschinelle Geschirrspülmittel mit speziellen Niotensiden offenbart, die jeweils auf unterschiedliche Weise über physikalische Parameter definiert sind: im ersten Fall sind es solche, die eine bestimmte dynamische Oberflächenspannung aufweisen, im zweiten Fall solche, die eine bestimmte Viskosität besitzen, und im dritten Fall solche mit einem bestimmten Diffusionskoeffizienten. Diese Eigenschaften machen sie zu geeigneten Klarspültensiden. Die jeweils bevorzugten Vertreter fallen unter folgende allgemeine Formel I:



in der  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $\text{C}_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht, jede Gruppe  $\text{R}^2$  beziehungsweise  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$  und  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen. 1603 bevorzugte Vertreter hiervon sind in einer für alle drei Anmeldungen gleichen Liste zusammengestellt.

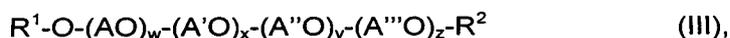
**[0006]** Die nicht vorveröffentlichte Anmeldung DE 102004015392.2 offenbart maschinelle Geschirrspülmittel mit überdurchschnittlichen Reinigungs- und Klarspülergebnissen, welche zu 0,5 bis 12 Gew.-% ein bestimmtes Tensidsystem enthalten. Dieses umfaßt

a) mindestens ein nichtionisches Tensid F der allgemeinen Formel II



in der  $\text{R}^1$  für einen einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $\text{C}_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht,  $\text{R}^2$  für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,  $\text{A}$ ,  $\text{A}'$ ,  $\text{A}''$  und  $\text{A}'''$  unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$ - und  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$  steht,  $w$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$  für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei  $x$ ,  $y$  und/oder  $z$  auch 0 sein können, und

b) mindestens ein nichtionisches Tensid G der allgemeinen Formel III



in der  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach unge-

sättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht, R<sup>2</sup> für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht, w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei y und/oder z auch 0 sein können, wobei das Tensidsystem die nichtionischen Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis von F:G zwischen 1:4 und 100:1 aufweist.

**[0007]** Diese Anmeldungen offenbaren zwar, daß prinzipiell die darin genannten Niotenside mit weiteren Inhaltsstoffen, darunter auch Enzymen kombiniert werden können, um entsprechende Anschmutzungen zu hydrolysieren, doch geben sie keinerlei Aufschluß darüber, ob und wenn ja, welche Enzyme hierunter für die Kombination, das heißt den gleichzeitigen Einsatz mit den genannten Niotensiden geeignet sind. Es werden auch allgemein  $\alpha$ -Amylasen genannt, jedoch keine Präferenzen offenbart. Auch die jeweiligen Beispiele liefern bezüglich der Amylasekomponente keine entsprechenden Hinweise. Um so weniger würde der Fachmann aus diesen Anmeldungen den Schluß ziehen, daß die hierin genannten Niotenside besonders mit einem bestimmten Amylasentyp oder gar bestimmten Varianten von Wildtypenzymen kombiniert werden sollten. Somit scheint der Einfluß solcher Niotenside auf Amylasen noch nicht gezielt untersucht worden zu sein.

**[0008]** Das ist vermutlich damit zu erklären, daß die meisten Reinigungsmittelenzyme, insbesondere  $\alpha$ -Amylasen aufgrund ihrer hydrolytischen Aktivitäten als schmutzentfernende Agentien und somit im Hauptreinigungsgang eingesetzt werden. In herkömmlichen Reinigungsanwendungen werden sie somit durch einen zwischenzeitlichen Spülschritt entfernt, bevor die Klarspülkomponenten in einem nachfolgenden Verfahrensschritt auf das Reinigungsgut aufgebracht werden.

**[0009]** Insbesondere der geschilderte Aspekt der „3in1“-Produkte stellt den Fachmann jedoch vor völlig neue Aufgaben. Denn je nach Löslichkeit der verschiedenen Phasen liegen in derartigen Mitteln, beispielsweise auch in „3in1“-Pulvern mehr oder weniger gleichzeitig viel mehr waschaktive Substanzen nebeneinander in der Reinigungsflotte vor. Hierdurch können sich gegenseitige Unverträglichkeiten ergeben, oder zumindest die Frage aufgeworfen werden, welche Inhaltsstoffe vor dem Hintergrund der anderen Inhaltsstoffe optimale Wirkung zeigen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung stellte sich diese Frage hinsichtlich einer geeigneten  $\alpha$ -Amylase-Komponente, die durch das Einwirken der besonders leistungsfähigen und deshalb in maschinellen Geschirrspülmitteln bekannten Niotenside nicht unbrauchbar werden.

**[0010]** Bezüglich des Einsatzes von  $\alpha$ -Amylasen in Reinigungsmitteln gibt es einen nicht minder reichhaltigen Stand der Technik als bezüglich der Tenside.

**[0011]**  $\alpha$ -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren interne  $\alpha$ -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Weil Wasch- und Reinigungsmittel im Gegensatz zu Klarspülern überwiegend alkalische pH-Werte aufweisen, werden hierfür insbesondere  $\alpha$ -Amylasen eingesetzt, die im alkalischen Medium aktiv sind. Solche werden von Mikroorganismen, das heißt Pilzen oder Bakterien, vor allem denen der Gattungen *Aspergillus* und *Bacillus* produziert und sekretiert. Ausgehend von diesen natürlichen Enzymen steht inzwischen eine nahezu unüberschaubare Fülle von Varianten zur Verfügung, die über Mutagenese abgeleitet worden sind und je nach Einsatzgebiet spezifische Vorteile aufweisen.

**[0012]** Beispiele hierfür sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* und aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl<sup>®</sup> und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl<sup>®</sup> und Termamyl<sup>®</sup>ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase<sup>®</sup> erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN<sup>®</sup> vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG<sup>®</sup> und Novamyl<sup>®</sup>, ebenfalls von der Firma Novozymes.

**[0013]** Punktmutationen zur Verbesserung der Eigenschaften dieser Enzyme werden beispielsweise in der nicht veröffentlichten Anmeldung DE 10309803.8 beschrieben. Ebenso sind Fusionsprodukte dieser genannten Moleküle für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben, beispielsweise in der Anmeldung WO 03/014358 A2.

**[0014]** Beispiele für  $\alpha$ -Amylasen aus anderen Organismen sind die unter den Handelsnamen Fungamyl<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae*.

Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

**[0015]** Ferner sei auf die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung WO 02/44350 A2 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hingewiesen. Zusätzlich werden beispielsweise in den Anmeldungen WO 03/002711 A2 und WO 03/054177 A2 Sequenzräume von  $\alpha$ -Amylasen definiert, die prinzipiell alle für entsprechende Anwendungen geeignet sein könnten.

**[0016]** Einen wichtigen Stand der Technik bilden die drei Patentanmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2, die alle drei von der Fa. Novozymes angemeldet worden sind. WO 96/23873 A1 beschreibt zum Teil mehrere verschiedene Punktmutationen in insgesamt mehr als 30 verschiedenen Positionen in vier verschiedenen Wildtypamylasen und beansprucht solche für alle Amylasen mit mindestens 80% Identität zu einer dieser vier; sie sollen geänderte enzymatische Eigenschaften hinsichtlich der Thermostabilität, der Oxidationsstabilität und der Calciumabhängigkeit aufweisen. Die Anmeldung WO 00/60060 A2 benennt ebenfalls eine Vielzahl an möglichen Aminosäureaustauschen in 10 verschiedenen Positionen an den  $\alpha$ -Amylasen aus zwei verschiedenen Mikroorganismen und beansprucht solche für alle Amylasen mit einer Homologie von mindestens 96% Identität zu diesen.

**[0017]** WO 01/66712 A2, schließlich, bezeichnet 31 verschiedene, zum Teil mit den zuvor genannten identische Aminosäurepositionen, die in einer der beiden in der Anmeldung WO 00/60060 A2 genannten  $\alpha$ -Amylasen mutiert worden sind. All diese Varianten besitzen geänderte enzymatische Eigenschaften und werden somit für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht und einzelne Vertreter davon sogar beschrieben. Auf spezielle Tenside als Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln wird hierbei jedoch nicht eingegangen.

**[0018]** Es kann somit folgendes festgehalten werden: All diese zu  $\alpha$ -Amylasen vorgestellten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung relevanten Dokumente gehen wie alle anderen im Stand der Technik zu diesem Arbeitsgebiet zu findenden Darstellungen davon aus, daß  $\alpha$ -Amylasen grundsätzlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind und über Weiterentwicklungen Moleküle mit spezifischen, ihre Verwendbarkeit verbessernden Eigenschaften erhalten werden können. Es findet sich im Stand der Technik jedoch keine Beschreibung, welche  $\alpha$ -Amylase besonders für den kombinierten Einsatz mit Niotensiden geeignet ist, die als Klarspültenside geeignet sind. Die oben dargestellte „3in1“-Situation macht es nun jedoch erforderlich,  $\alpha$ -Amylasen für eben dieses Einsatzgebiet zu finden.

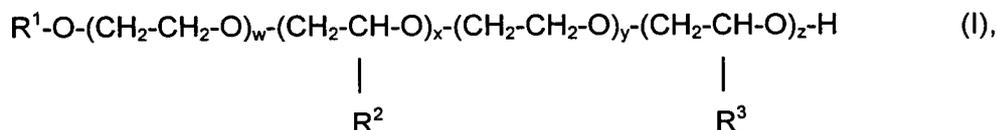
**[0019]** Es stellte sich somit die Aufgabe, Reinigungsmittel zu formulieren, die die vorteilhaften Wirkungen der bekannten Niotenside mit möglichst leistungsfähigen  $\alpha$ -Amylase-Aktivitäten vereinen.

**[0020]** Dabei sollten auch bei Formulierung in einem „3in1“-Produkt, also einem Geschirrspülmittel, das alle für den Reinigungsvorgang notwendigen Komponenten gleichzeitig enthält, die auf diese beiden Komponenten zurückzuführenden Leistungsaspekte weitgehend erhalten bleiben und Reinigungsergebnisse liefern, die herkömmlich in mehreren separaten Phasen zugegebenen Mitteln zumindest vergleichbar sind.

**[0021]** Diese Aufgabe wird durch Reinigungsmittel gelöst, die neben weiteren Inhaltsstoffen folgende Komponenten enthalten:

(a) nichtionisches Tensid, ausgewählt aus folgender Gruppe:

(aa) nichtionisches Tensid mit der allgemeinen Formel I:



in der

–  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $\text{C}_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht,

– jede Gruppe  $\text{R}^2$  beziehungsweise  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$  und  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und

– die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen,

(ab) Gemisch von mindestens zwei nichtionischen Tensiden gemäß (aa) und

(ac) Tensidsystem aus

– mindestens einem nichtionischen Tensid F der allgemeinen Formel II:



in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht,
- R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht, und
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, und
- mindestens einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel III:



in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht,
- R<sup>2</sup> für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht, und
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei y und/oder z auch 0 sein können,
- wobei dieses Tensidsystem die nichtionischen Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis von F:G zwischen 1:4 und 100:1 aufweist, und
- (b) eine α-Amylase gemäß SEQ ID NO. 1.

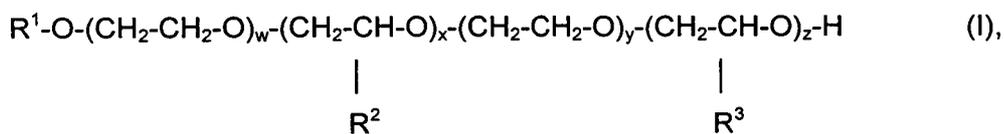
**[0022]** Die Kombination dieser speziellen α-Amylase mit diesen speziellen Niotensiden sorgt für einen besseren Leistungsbeitrag zur Gesamtpulleistung entsprechend formulierter Mittel als die Kombination dieser Niotenside mit anderen, im Stand der Technik für den Einsatz in Reinigern etablierten α-Amylasen.

**[0023]** Unter dem Oberbegriff Reinigungsmittel sind alle dem Stand der Technik zufolge zum Reinigen von festen Oberflächen geeigneten Mittel zu verstehen. Es handelt sich beispielsweise um Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder und vor allem, wie weiter unten ausgeführt, um Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel. Je nach Einsatzgebiet zählen hierzu alle denkbaren Reinigungsmittelarten, sowohl Konzentrate als auch unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in einer Maschine oder beim Reinigen von Hand.

**[0024]** Ausführungsformen davon umfassen alle nach dem Stand der Technik etablierten und/oder alte zweckmäßigen Darreichungsformen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Mittel, gegebenenfalls aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

**[0025]** Neben der unten detaillierter ausgeführten erfindungsgemäßen Kombination aus Niotensid und der speziellen α-Amylase enthält ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel gegebenenfalls weitere im Stand der Technik beschriebene und zweckmäßige Inhaltsstoffe. Hierzu gehören beispielsweise: weitere Tenside, darunter vor allem weitere nichtionische, aber auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside, Wachse, amphotere, anionische oder kationische Polymere, im Falle gelförmiger oder flüssiger Mittel Lösungsmittel oder Lösungsvermittler, Gerüststoffe (Builder), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Bleichverstärker, weitere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Farb- und/oder Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren, im Falle tablettenförmiger Mittel Desintegrationshilfsmittel und/oder gasentwickelnde Brausesysteme, Azidifizierungsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe. Bevorzugte Rezepturen enthalten beispielsweise Puffersubstanzen, Stabilisatoren, Reaktionspartner und/oder Cofaktoren der α-Amylase und/oder andere mit den ihnen synergistische Inhaltsstoffe.

**[0026]** Unter dem Niotensid mit der allgemeinen Formel I:



in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $C_{6-2}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht, jede Gruppe  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$  und  $-CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen, sind all diejenigen Verbindungen zu verstehen, die unter derselben Summenformel in den einleitend vorgestellten Anmeldungen DE 10136000 A1, DE 10136001 A1 und DE 10136002 A1 ausgeführt werden. Zudem ergeben sich aufgrund der Herstellung dieses Tensids aus den betreffenden Monomeren meist Mischungen, insbesondere hinsichtlich der Zahlwerte für  $w$ ,  $x$ ,  $y$  und  $z$ , wobei die jeweiligen Anteile über die Reaktionsführung gesteuert werden können, oder über die Identität der zur Polymerisation zugesetzten Reaktionspartner (siehe unten). Deshalb umfaßt die Definition des erfindungswesentlichen Niotensids gemäß (ab) auch Mischungen von mindestens zwei nichtionischen Tensiden, die unter Formel I fallen.

**[0027]** Alle unter Komponente a aufgeführten Verbindungen der genannten allgemeinen Formeln I, II und III werden unter Berücksichtigung der angegebenen Variablen verallgemeinert und erfindungsgemäß als Klarspültenside bezeichnet. Der Zusatz dieser Verbindungen zu Reinigungsmitteln und insbesondere zu den Klarspülkomponenten bewirkt, daß das Wasser von dem mit solchen Mitteln behandelten Spülgut weitgehend abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms praktisch rückstandsfrei sind und makellos glänzend erscheinen. Es wird außerdem bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer, als solches, das mit herkömmlichen Mitteln gespült wird. Dabei ist der jeweilige Effekt praktisch davon unabhängig, ob die Mittel flüssig, pulverförmig oder in Tablettenform vorliegen.

**[0028]** Diese und zusätzliche positive Effekte der unter (aa) bezeichneten nichtionischen Tenside sind auf die physikochemischen Eigenschaften der meisten dieser Verbindungen zurückzuführen, die ebenfalls in den genannten Anmeldungen DE 10136000 A1, DE 10136001 A1 und DE 10136002 A1 beschrieben sind und die dynamische Oberflächenspannung, die Viskosität und den Diffusionskoeffizienten betreffen. Vertreter hierunter mit folgenden Eigenschaften kennzeichnen dementsprechend bevorzugte Ausführungsformen. Diese Eigenschaften der Tenside gemäß (aa) werden im folgenden ausgeführt.

**[0029]** Eine Ausführungsform bilden Mittel mit nichtionischen Tensiden beziehungsweise Tensidgemischen der Formel I, welche bei einer Konzentration von 0,1 g/l in destilliertem Wasser bei einer Frequenz von 1 Hz eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als  $60 \text{ mN m}^{-1}$  aufweisen.

**[0030]** Die geringere dynamische Oberflächenspannung des Tensids bei hohen Konzentrationen bewirkt ein deutlich verbessertes Ablaufverhalten der Gesamtformulierung von mit den Reinigungsmitteln behandelten Oberflächen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Tenside benetzen dabei die Oberflächen schnell und vor allem gleichmäßig, so daß der Film der Klarspüllösung auf dem Geschirr gleichmäßig abläuft und nicht frühzeitig aufreißt. Auf diese Weise werden flecken- und schlierenlose Oberflächen und damit verbesserte Klarspülergebnisse erhalten.

**[0031]** In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist das Tensid beziehungsweise Tensidgemisch in einer hochkonzentrierten wäßrigen Lösung eine noch geringere dynamische Oberflächenspannung auf. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das/die nichtionische(n) Tenside) gemäß Formel I bei einer Konzentration von 0,1 g/l in destilliertem Wasser bei einer Frequenz von 1 Hz eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als  $55 \text{ m Nm}^{-1}$ , vorzugsweise von weniger als  $50 \text{ m Nm}^{-1}$  aufweist.

**[0032]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere nichtionisches) Tenside) gemäß Formel I, das/die bei einer Konzentration von 0,1 g/l in destilliertem Wasser bei einer Frequenz von 5 Hz eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als  $65 \text{ m Nm}^{-1}$ , vorzugsweise von weniger als  $60 \text{ m Nm}^{-1}$  aufweist/aufweisen.

**[0033]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist durch solche nichtionischen Tenside beziehungsweise Tensidgemische gemäß Formel I gekennzeichnet, die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min,  $20^\circ\text{C}$ ) von weniger als 450 mPas aufweisen.

**[0034]** Die geringere Viskosität des Tensids bei hohen Konzentrationen bewirkt eine deutlich verbesserte Lös-

lichkeit der Gesamtformulierung. Ohne an eine feste Theorie gebunden zu sein, ist es verständlich, daß die Auflösung eines Granulatkorns oder einer Tablette beziehungsweise eines Tropfens einer flüssigen Formulierung, die jeweils hohe Tensidmengen enthalten, dann schneller geht, wenn das Tensid keine Gelphasen durchläuft beziehungsweise wenn auch hochkonzentrierte Tensidlösungen (die im ersten Moment bei Zutritt von Wasser gebildet werden) so niedrigviskos sind, daß die weitere Verdünnung zügig und problemlos vonstatten geht.

**[0035]** Zusätzlich wird durch die geringe Viskosität der erfindungsgemäß eingesetzten Tenside in hochkonzentrierten Lösungen die Energieeffizienz bei der Herstellung weiter verbessert. So sind beispielsweise zur Bewegung der Tensidlösungen geringere Pumpleistungen und zur Granulation mit der Tensidlösung geringere Rührleistungen der Mischwerkzeuge erforderlich, um eine gleichgute Verteilung der Tenside zu erreichen.

**[0036]** Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel ist ihre im Vergleich zu Mitteln mit herkömmlichen Tensiden bessere Lagerstabilität. Trotz der niedrigen Viskosität der Tenside neigen die Formulierung auch bei Lagerung unter hoher Luftfeuchtigkeit und/oder Temperatur nicht zum Ausbluten oder Verklumpen.

**[0037]** In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist das Tensid beziehungsweise Tensidgemisch gemäß Formel I in einer hochkonzentrierten wäßrigen Lösung eine noch geringere Viskosität auf. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das/die nichtionische(n) Tenside) in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 400 mPas, vorzugsweise von weniger als 300 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 250 mPas und insbesondere von weniger als 200 mPas aufweisen.

**[0038]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere nichtionisches) Tenside) gemäß Formel I, das/die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 150 mPas aufweist/aufweisen. Beispielhaft können hier Werte von bis unter 100 mPas bei den genannten Bedingungen (80 Gew.-%-ige Lösung in destilliertem Wasser, Brookfield-Viskosimeter, Spindel 31, 30 Umdrehungen pro Minute, 20°C) genannt werden.

**[0039]** Besonders bevorzugt ist es, wenn noch höher konzentrierte Lösungen der eingesetzten Niotenside niedrige beziehungsweise noch niedrigere Viskositäten aufweisen. Hier sind erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die nichtionische(n) Tenside) gemäß Formel I in 90 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 250 mPas, vorzugsweise von weniger als 200 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 150 mPas und insbesondere von weniger als 100 mPas aufweisen.

**[0040]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die nichtionischen Tenside beziehungsweise Tensidgemische gemäß Formel I dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Konzentration von 0,01 g/l in destilliertem Wasser einen Diffusionskoeffizienten von mindestens  $9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  aufweisen.

**[0041]** Der Diffusionskoeffizient läßt sich dabei nach der Theorie von Fainerman et al. (Colloids and Surfaces A, Band 90 (1994), Seiten 213 bis 224) aus der Messung der dynamischen Oberflächenspannung bestimmen.

**[0042]** Nach der Theorie von Fainerman, die bei kurzen Oberflächenaltern und kleinen Konzentrationen den Oberflächenfilm als ein ideales Gas modelliert, berechnet sich der Oberflächendruck  $P(t) = s_0 - s(t)$  für kleine Oberflächenalter und kleine Oberflächenkonzentrationen zu

$$\Pi(t) = \sigma_0 - \sigma(t) = 2RTc \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

**[0043]** Daraus kann man den Diffusionskoeffizienten D durch die Gleichung

$$D = \pi \left( \frac{m}{2RTc} \right)^2$$

berechnen, wobei m die Steigung der Geraden in einer Auftragung P gegen  $t^{1/2}$  ist.

**[0044]** In den beiden vorstehenden Formeln bedeuten

t: Oberflächenalter,  
 s(t) Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Oberflächenalter,  
 s<sub>0</sub>: Oberflächenspannung des Wassers,  
 P(t): Oberflächendruck = s<sub>0</sub> – s(t),  
 R: Gaskonstante,  
 c: Molare Konzentration,  
 T: Temperatur und  
 D: Diffusionskoeffizient.

**[0045]** Die größeren Diffusionskoeffizienten des Tensids bei hohen Konzentrationen bewirken ein deutlich verbessertes Ablaufverhalten der Gesamtformulierung von mit den Reinigungsmitteln behandelten Oberflächen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Tenside benetzen dabei die Oberflächen schnell und vor allem gleichmäßig, so daß der Film der Klarspüllösung auf dem Geschirr gleichmäßig abläuft und nicht frühzeitig aufreißt. Auf diese Weise werden flecken- und schlierenlose Oberflächen und damit verbesserte Klarspülergebnisse erhalten.

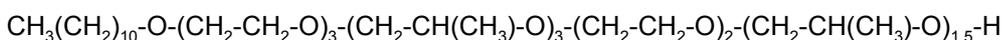
**[0046]** In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist das Tensid gemäß Formel I in einer hochkonzentrierten wäßrigen Lösung noch höhere Diffusionskoeffizienten auf. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das/die nichtionische(n) Tenside) bei einer Konzentration von 0,01 g/l in destilliertem Wasser einen Diffusionskoeffizienten von mindestens  $9,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , vorzugsweise von mindestens  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und insbesondere von mindestens  $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  aufweisen.

**[0047]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere nichtionisches) Tenside) gemäß Formel I, das/die bei einer Konzentration von 0,01 g/l in destilliertem Wasser einen Diffusionskoeffizienten von mindestens  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , vorzugsweise von mindestens  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und insbesondere von mindestens  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  aufweisen.

**[0048]** Erfindungswesentliche Tenside gemäß Formel I können molekular unterschiedlich aufgebaut sein. Je nach Art und Länge des hydrophoben und des hydrophilen Restes im Molekül können die Eigenschaften der Tenside so gesteuert werden, daß wunschgemäße Eigenschaften vorliegen.

**[0049]** Die bevorzugten Niotenside der Formel I lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R<sup>1</sup>-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R<sup>1</sup> in der vorstehenden Formel I kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R<sup>1</sup> eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen.

**[0050]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird das nichtionische Tensid (aa) beziehungsweise das erfindungswesentliche Tensidgemisch (ab) wie in dem Beispiel von DE 10136000.2 hergestellt. Hier wird ein Gemisch der beiden Tenside 575 und 673 aus der Tabelle im zugehörigen Beschreibungstext hergestellt. Dabei handelt es sich um solche der allgemeinen Formel I, bei denen R<sup>1</sup> jeweils für den Rest CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils für den Rest -CH<sub>3</sub> stehen und w und x jeweils den Wert 3, y jeweils 2 und z 1 (für 575) beziehungsweise 2 (für 673) betragen. Die Herstellung erfolgte, indem ein unverzweigter und gesättigter C<sub>11</sub>-Alkohol bei Anwesenheit von KOH als Katalysator in einem Autoklaven bei 150°C mit Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Nachdem das Ethylenoxid abreagiert hatte, wurde Propylenoxid in den Autoklaven eingespeist und nach dessen Reaktion die Prozedur mit Ethylenoxid und anschließen mit Propylenoxid wiederholt. Das resultierende Tensidgemisch läßt sich durch die Formel



beschreiben. Dieses Tensidgemisch weist bei einer Konzentration von 0,1 g/l in destilliertem Wasser bei einer Frequenz von 1 Hz eine dynamische Oberflächenspannung von  $47 \text{ mNm}^{-1}$  auf. Ferner besitzt es in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von 100 mPas und bei einer Konzentration von 0,01 g/l in destilliertem Wasser einen Diffusionskoeffizienten von  $9,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Die dort beschriebenen, dieses Tensid beziehungsweise Tensidgemisch enthaltenden Reini-

gungsmittelrezepturen zeigten die genannten vorteilhaften Wirkungen dieses auch für die vorliegende Anmeldung bevorzugten Tensids.

**[0051]** Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R<sup>2</sup> beziehungsweise R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> beziehungsweise CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sind geeignet.

**[0052]** Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere solche erfindungsgemäßen nichtionischen Tenside bevorzugt, die einen C<sub>9-15</sub>-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wäßriger Lösung die erforderlichen physikochemischen Eigenschaften auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

**[0053]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungs- beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Tenside aus der in den genannten Anmeldungen DE 10136000 A1, DE 10136001 A1 und DE 10136002 A1 angegebenen, 1603 Vertreter enthaltenden Tabelle oder Gemische aus diesen. In dieser Tabelle sind erfindungsgemäße nichtionische Tenside hinsichtlich der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie der Indizes w, x, y und z aufgeschlüsselt. Sie charakterisieren genauso bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Anmeldung.

**[0054]** Nichtionische Tenside der allgemeinen Formel II lassen sich beispielsweise herstellen, indem ein Epoxid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>-CH(O)CH<sub>2</sub>, mit einem Alkohol der allgemeinen Formel HO-(AO)<sub>w</sub>-(A'O)<sub>x</sub>-(A''O)<sub>y</sub>-(A'''O)<sub>z</sub>-R<sup>2</sup> unter Einwirkung eines Katalysators umgesetzt wird. (Die jeweiligen Variablen haben dabei die oben angegebene Bedeutung.)

**[0055]** Als bevorzugte Niotenside G haben sich schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- beziehungsweise AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt.

**[0056]** Unabhängig von den oben ausgeführten physikochemischen Eigenschaften der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside, insbesondere gemäß Formel I (aa) beziehungsweise (ab), kann es für bestimmte Formulierungen von Vorteil sein, wenn die jeweils eingesetzten Tenside der Komponente (a) bei Raumtemperatur flüssig sind. Dies hat neben der leichteren Verarbeitbarkeit bei pulver- oder granulatformigen Mitteln den zusätzlichen Vorteil, daß die Tenside bei der Verarbeitung nicht aufgeschmolzen werden müssen, wodurch sich die Herstellkosten weiter senken lassen.

**[0057]** Die erfindungsgemäß mit dem Klarspültensid zu kombinierende α-Amylase ist im Sequenzprotokoll der vorliegenden Anmeldung unter SEQ ID NO. 1 angegeben. Es handelt sich dabei um eine Variante der α-Amylase AA349, die über die Punktbeziehungsweise Deletionsmutationen R118K, G182-, D183-, N195F, R320K und R458K aus diesem Enzym abgeleitet werden kann. Deren Sequenz ist unter SEQ ID NO. 2 angegeben und geht ursprünglich aus der einleitend erwähnten Anmeldung WO 00/60060 A2 hervor. Sie ist auf Aminosäureebene mit der α-Amylase AA560 identisch, die in derselben Anmeldung beschrieben ist. Beide Wildtypenzyme werden dieser Anmeldung zufolge natürlicherweise von Bacillus species-Stämmen gebildet, die unter den Nummern DSM 12648 beziehungsweise DSM 12649 bei der Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1 b, 38124 Braunschweig (<http://www.dsmz.de>) von der Firma Novozymes hinterlegt worden sind.

**[0058]** Ein Alignment der Aminosäuresequenzen der α-Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 und der α-Amylase AA349 (AA349) ist in [Fig. 1](#) der vorliegenden Anmeldung gezeigt. Die sechs Positionen, in denen zwischen beiden Sequenzen Unterschiede bestehen, sind darin durch graue Markierungen hervorgehoben; sie liegen in verschiedenen Teilen des Moleküls.

**[0059]** Man kann bei Vergleich mit den drei einleitend diskutierten Patentanmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2 erkennen, daß die das in der vorliegenden Anmeldung als geeignet erkann-

te Molekül kennzeichnenden Mutationen neben vielen anderen bereits in diesen Anmeldungen genannt werden. Doch ist an keiner Stelle offenbart, daß explizit diese sechs Punktmutationen in ihrer Kombination miteinander, das heißt die Deletion zweier nebeneinanderliegender Aminosäuren, in Kombination mit drei Austauschungen von Arginin zu Lysin und einem Austausch von Asparagin zu Phenylalanin, jeweils in definierten Positionen, solch ein leistungsfähiges Molekül ergeben. Insbesondere ist daraus nicht zu erkennen, daß dieses konkrete Enzym in Reinigern für feste Oberflächen eine vorteilhafte Wirkung ergibt, und ganz besonders nicht in Kombination mit einem Niotensid, welches üblicherweise als Klarspültensid eingesetzt wird.

**[0060]** Die  $\alpha$ -Amylase-Aktivität (E.C. 3.2.1.1; siehe oben) wird beispielsweise den Anmeldungen WO 97/03160 A1 und GB 1296839 zufolge in KNU (Kilo Novo Units) gemessen. Dabei steht 1 KNU für die Enzymmenge, die 5,25 g Stärke (erhältlich von der Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) pro Stunde bei 37°C, pH 5,6 und in Gegenwart von 0,0043 M Calciumionen hydrolysiert. Eine alternative Aktivitäts-Bestimmungsmethode ist die sogenannte DNS-Methode, die beispielsweise in der Anmeldung WO 02/10356 A2 beschrieben wird. Danach werden die durch das Enzym bei der Hydrolyse von Stärke freigesetzten Oligosaccharide, Disaccharide und Glucoseeinheiten durch Oxidation der reduzierenden Enden mit Dinitrosalicylsäure (DNS) nachgewiesen. Die Aktivität wird in  $\mu\text{mol}$  reduzierende Zucker (bezogen auf Maltose) pro min und ml erhalten; hierdurch ergeben sich Aktivitätswerte in TAU. Dasselbe Enzym kann über verschiedene Methoden bestimmt werden, wobei die jeweiligen Umrechnungsfaktoren je nach Enzym variieren können und somit anhand eines Standards festgelegt werden müssen. Näherungsweise kann man kalkulieren, daß 1 KNU ca. 50 TAU entspricht. Eine weitere Aktivitätsbestimmungsmethode ist die Messung mithilfe des Quick-Start®-Testkits der Fa. Abbott, Abott Park, Illinois, USA.

**[0061]** Dieses in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Enzym kann wie alle anderen für Reinigungsmittel etablierten Enzyme nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert werden, etwa durch filamentöse Fungi als transgene Expressionswirte oder vorzugsweise solchen der Gattungen Bacillus, weil es sich bei den Ausgangsenzymen AA349 und AA560 selbst um Bacillus-Enzyme handelt. Zur Herstellung entsprechender Expressionskonstrukte können beispielsweise die unter SEQ ID NO. 1 oder 3 in WO 00/60060 A2 angegebenen Nukleotidsequenzen verwendet werden und über Punktmutagenese, beispielsweise über Mismatch-Primer die in [Fig. 1](#) hervorgehobenen Austausche vorgenommen werden. Die hierfür erforderlichen Arbeitsschritte gehen beispielsweise aus dem Handbuch von Fritsch, Sambrook und Maniatis „Molecular cloning: a laboratory manual“, Cold Spring Harbour Laboratory Press, New York, 1989, hervor. Zudem stehen hierfür inzwischen zahlreiche kommerzielle Baukästen zur Verfügung, etwa das Quick-Change®-Kit der Firma Stratagene, La Jolla, USA. Das Prinzip besteht darin, daß Oligonukleotide mit einzelnen Austauschen (Mismatch-Primer) synthetisiert und mit dem einzelsträngig vorgelegten Gen hybridisiert werden; anschließende DNA-Polymerisation ergibt dann entsprechende Punktmutanten. Diese Gene werden über die bekannten Methoden in Vektoren integriert und diese zur Herstellung der gewünschten Expressionswirte verwendet.

**[0062]** Zur biotechnologischen Herstellung von Proteinen über derartige Expressionswirte steht ein reichhaltiger Stand der Technik zur Verfügung. Die Aufreinigung erfolgt günstigerweise über etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, etwa zum Fällern, chromatographische Schritte, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

**[0063]** Erfindungsgemäßen Mitteln können die erhaltenen erfindungsrelevanten Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. In einer alternativen Darreichungsform können die Enzyme auch 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.

**[0064]** Weiterhin ist es möglich, zusammen mit der erfindungswesentlichen  $\alpha$ -Amylase weitere Enzyme zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist. Grundsätzlich können er-

findungsgemäßen Mitteln separat oder in gemeinsamer Konfektionierung mit der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 alle Arten von Enzymen zugesetzt werden, die für Reinigungsmittel etabliert sind. Diese werden weiter unten ausführlich beschrieben.

**[0065]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln um maschinelle Geschirrspülmittel.

**[0066]** Denn die auf das/die nichtionische(n) Tenside) zurückzuführenden Vorteile treten besonders deutlich in solchen Mitteln hervor. Besonders für maschinelle Geschirrspülmittel charakteristische Inhaltsstoffe werden nun in einer nicht erschöpfenden Darstellung zusammengestellt; diese Zusammenstellung ist jedoch nicht auf maschinelle Geschirrspülmittel beschränkt, sondern gilt grundsätzlich für alle Arten von Reinigungsmitteln, weil sie in diesen prinzipiell die gleichen chemischen Eigenschaften entfalten.

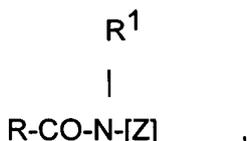
**[0067]** Zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotensiden als Komponente (a) können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Tenside aus den Gruppen der nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside enthalten. Als zusätzliche nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3EO oder 4EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3EO, 5EO, 7EO oder 8EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3EO, 5EO oder 7EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14EO, 25EO, 30EO oder 40EO.

**[0068]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0069]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

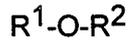
**[0070]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0071]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

**[0072]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



|

R-CO-N-[Z]

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

**[0073]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0074]** Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

**[0075]** Geeignete zusätzlich enthaltene Tenside sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

**[0076]** Bevorzugte bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

**[0077]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol beziehungsweise Alkylphenol hervorgegangen ist.

**[0078]** Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

**[0079]** Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

**[0080]** Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- beziehungsweise Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbe-

sondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

**[0081]** Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

**[0082]** Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

**[0083]** Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

**[0084]** Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

**[0085]** Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

**[0086]** In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

**[0087]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfo-

xidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0088]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0089]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0090]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

**[0091]** Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0092]** Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die einen Gehalt von

- a) 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).

aufweisen.

**[0093]** Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich für die maschinellen Geschirrspülmittel, welche die vorstehend genannten Mischungen enthalten, besonders  $C_{12-14}$ -Fettalkohole mit 5EO und 4PO und  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit durchschnittlich 9EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere  $C_{12-18}$ -Fettalkohol-9EO-Butylether, einsetzbar.

**[0094]** Tenside aus der Gruppe b) zeigen herausragende Klarspüleffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole. Sämtliche dort offenbarten Hydroxymischether sind ausnahmslos mit Vorzug als Tensid aus der Gruppe b) in den erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten.

**[0095]** Die Mengen, in denen die Tenside aus den Gruppen a) und b) in erfindungsgemäß bevorzugten Ge-

schirrspülmitteln enthalten sein können, variieren je nach gewünschtem Produkt und liegen vorzugsweise innerhalb engerer Bereiche. Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

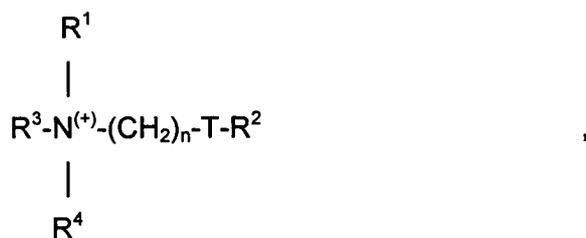
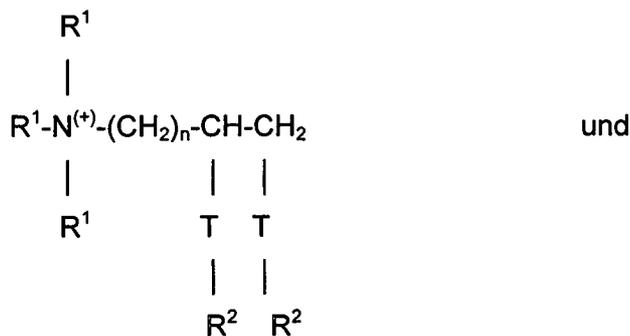
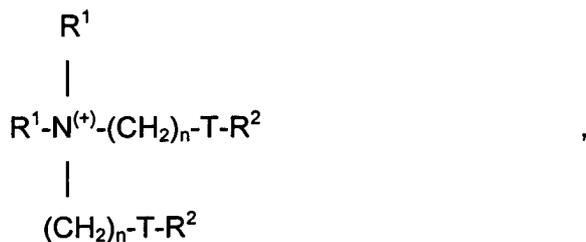
- a) 1,5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischer“).

**[0096]** Die Einbringung des/der nichtionischen Tensid(s/e) in die erfindungsgemäßen Mittel kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Die Tenside können beispielsweise in geschmolzenem Zustand auf das ansonsten fertig konfektionierte Mittel aufgesprüht werden oder dem Mittel in Form von Compounds oder Tensid-Zubereitungsformen zugegeben werden.

**[0097]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0098]** Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

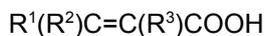
**[0099]** Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen folgender drei Formeln enthalten:



worin jede Gruppe  $R^1$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{1-6}$ -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{8-28}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppen;  $R^3 = R^1$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $R^4 = R^1$  oder  $R^2$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $T = -CH_2-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-CO-O-$  und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

**[0100]** Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die Tenside) in Mengen von 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-%, und insbesondere von 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, enthalten.

**[0101]** Erfindungsgemäße Mittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere, welche nun zusammen mit den Monomeren, aus denen sie aufgebaut sind, beschrieben werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren folgender Formel als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist. Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehend genannte Formel beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

**[0102]** Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0103]** Unter diesen Monomeren sind solche der Formeln a, b und/oder c bevorzugt:



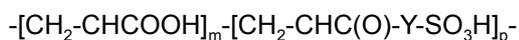
in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0104]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$  in Formel a), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$  in Formel a), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel a), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel b), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$  in Formel b), Allylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel a), Methallylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel b), Allyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel a), Methallyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel b), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel b), Styrolsulfonsäure ( $X = C_6H_4$  in Formel a), Vinylsulfonsäure ( $X$  nicht vorhanden in Formel a), 3-Sulfopropylacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel a), 3-Sulfopropylmethacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel b), Sulfomethacrylamid ( $X = -C(O)NH-$  in Formel b), Sulfomethylmethacrylamid ( $X = -C(O)NH-CH_2-$  in Formel b) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

**[0105]** Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polymere an weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Be-

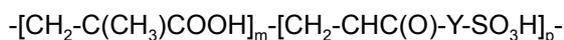
sonders bevorzugt zu verwendende Copolymere bestehen lediglich aus Monomeren der ungesättigten Carbonsäuren und der Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

**[0106]** So sind beispielsweise erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel



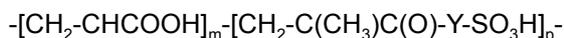
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0107]** Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, das ebenfalls mit Vorzug in die erfindungsgemäßen Mittel inkorporiert werden kann und Struktureinheiten der Formel



enthält, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0108]** Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. Copolymere, die Struktureinheiten der Formel

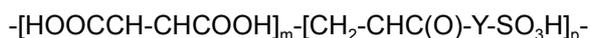


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, sind mit Vorzug in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, genau wie auch Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0109]** Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure beziehungsweise in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe (i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2.000 sowie Y für eine Spacegruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

**[0110]** In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, das heißt daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Verwendungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0111]** Ferner sind auch Kombinationen der sulfonierten Copolymeren mit heteroatomhaltigen Polymeren beziehungsweise Copolymeren, insbesondere solchen mit Amino- oder Phosphono-Gruppen geeignet. Hier sind erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% homo- und/oder copolymere Polycarbonsäuren beziehungsweise deren Salze und/oder heteroatomhaltige Polymeren/Copolymeren, insbesondere solche mit Amino oder Phosphono-Gruppen enthalten. Die Kombination mit amino- und/oder phosphonogruppenhaltigen Polymeren/Copolymeren ist vorteilhaft bei Buildersystemen, welche nur zum Teil phosphatbasiert sind, zum Beispiel Phosphat/Citrat-Mischsysteme.

**[0112]** Der Anmeldung DE 10050622.4 A1 zufolge können entsprechenden Mitteln 0,1 bis 30 Gew.-% homo- und/oder copolymere Polycarbonsäuren beziehungsweise deren Salze zugegeben werden, welche die Ausfällung von Calciumcarbonat verhindern. Eine weitere Zugabe von 5 bis 30 Gew.-% an nichtionischen Tensiden bewirkt ein verbessertes Ablaufverhalten und wirkt damit zusätzlich der Schlieren- oder Streifenbildung insbesondere auf Glasoberflächen entgegen. Die dort geschilderten Ausführungsformen werden auch im Zusammenhang mit der vorliegenden Anmeldung entsprechend bevorzugt.

**[0113]** In Anwendung der Lehre aus DE 10109799 A1 können die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere in partikulärer Form eingesetzt werden; diese Ausführungsformen sind dementsprechend bevorzugt.

**[0114]** Die Mengen, in denen das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) eingesetzt wird/werden, liegen zwischen 0,1 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Besonders bevorzugt sind hier erfindungsgemäße Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

**[0115]** Erfindungsgemäßen Mittel können „klebrige“ Stoffe enthalten, also solche Stoffe, die unterhalb der Anwendungstemperatur der Mittel schmelzen beziehungsweise erweichen. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Inhaltsstoffe mit einem Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkt unterhalb von 60°C enthalten, wobei nichtionisches) Tenside) bevorzugt ist/sind.

**[0116]** Solche Inhaltsstoffe mit Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkten unterhalb von 60°C können aus einer Vielzahl von Substanzklassen stammen. Viele dieser Inhaltsstoffe zeigen keinen scharf definierten Schmelzpunkt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich. Dieser liegt bei den vorstehend beschriebenen bevorzugten Mitteln unterhalb von 60°C, wobei diese Grenze nicht die Breite des Schmelzbereichs bezeichnet, sondern nur seine Lage. Vorteilhafterweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

**[0117]** Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter Wachsen wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

**[0118]** Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische

Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

**[0119]** Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

**[0120]** Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (BayerAG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat.

**[0121]** Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melisylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

**[0122]** Die vorstehend beschriebenen Wachse können zur verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang in die Mittel inkorporiert werden. Hierzu eignen sich beispielsweise auch sogenannte "Fettstoffe", die ebenfalls Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte unterhalb von 60°C aufweisen können.

**[0123]** Unter Fettstoffen werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20°C) feste Stoffe aus der Gruppe der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäuregemische, Fettsäureester mit Alkanolen beziehungsweise Diolen beziehungsweise Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

**[0124]** Bevorzugte Reinigungsmittelkomponenten enthalten einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäureester.

**[0125]** Als Fettalkohole werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1-Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pelargonalkohol), 1-Decanol (Caprinalalkohol), 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Laurylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Cetylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole oder Mischungen aus C<sub>12-18</sub>-Alkoholen mit C<sub>12-14</sub>-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C<sub>16-18</sub>-Alkohole. Spezielle Beispiele für solche Alkohole sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

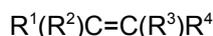
**[0126]** Auch Fettsäuren sind Fettstoffe. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind

beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinensäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatrensäure (Linolensäure). Selbstverständlich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Eucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettsäurespaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Kosmosölsäure (ca. 6 Gew.-% C<sub>8</sub>, 6 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 Gew.-% C<sub>12</sub>, 18 Gew.-% C<sub>14</sub>, 10 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 8 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), Palmkernölsäure (ca. 4 Gew.-% C<sub>8</sub>, 5 Gew.-% C<sub>10</sub>, 50 Gew.-% C<sub>12</sub>, 15 Gew.-% C<sub>14</sub>, 7 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 15 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 26 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 17 Gew.-% C<sub>18</sub>, 44 Gew.-% C<sub>18</sub>, 3 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 28 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 63 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 5 Gew.-% C<sub>16</sub>, 6 Gew.-% C<sub>16</sub>, 1 Gew.-% C<sub>17</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 70 Gew.-% C<sub>18</sub>, 10 Gew.-% C<sub>18</sub>, 0,5 Gew.-% C<sub>18</sub>), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 47 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub>) sowie Sojabohnenölsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 15 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 Gew.-% C<sub>18</sub>, 25 Gew.-% C<sub>18</sub>, 45 Gew.-% C<sub>18</sub>, 7 Gew.-% C<sub>18</sub>).

**[0127]** Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- beziehungsweise Diester von Fettsäuren mit bestimmten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole, die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht.

**[0128]** Mit besonderem Vorzug werden weiterhin amphotere oder kationische Polymere eingesetzt. Diese besonders bevorzugten Polymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine positive Ladung aufweisen. Derartige Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar, das heißt, sie weisen in Wasser bei 25°C eine Löslichkeit oberhalb 10 mg/ml auf.

**[0129]** Besonders bevorzugt kationische oder amphotere Polymere enthalten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert, eine heteroatomare Gruppe mit mindestens einer positiv geladenen Gruppe, einem quaternisierten Stickstoffatom oder zumindest einer Amingruppe mit einer positiven Ladung im pH-Bereich zwischen 2 und 11 oder für -COOH oder -COOR<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>5</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0130]** Beispiele für die vorgenannten (unpolymerisierten) Monomereinheiten sind Diallylamin, Methylallylamin, Dimethyldimethylammoniumsalze, Acrylamidopropyl(trimethyl)-ammoniumsalze (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, und R<sup>3</sup>, = H, R<sup>4</sup> = C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X), Methacrylamidopropyl(trimethyl)ammoniumsalze (R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, H, R<sup>4</sup> = C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X).

**[0131]** Besonders bevorzugt als Bestandteil der amphoterer Polymere werden ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H - $CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - $NH_2$ , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder - $COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0132]** Besonders bevorzugte amphotere Polymere enthalten als Monomereinheiten Derivate des Diallylamins, insbesondere Dimethyldiallylammoniumsalz und/oder Methacrylamidopropyl(trimethyl)-ammoniumsalz, vorzugsweise in Form des Chlorids, Bromids, Iodids, Hydroxids, Phosphats, Sulfats, Hydrosulfats, Ethylsulfats, Methylsulfats, Mesylats, Tosylats, Formiats oder Acetats in Kombination mit Monomereinheiten aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren.

**[0133]** Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Stoffe mit Schmelz- oder Erweichungspunkten enthalten, welche im Regelfall in den Mitteln enthalten sind, um die Leistung der Mittel zu verbessern. Solche Stoffe sind insbesondere nichtionische Tenside (Niotenside; siehe oben), hierunter vorzugsweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside.

**[0134]** Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, so daß bevorzugte Klarspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtwäßrige(s) Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, enthalten.

**[0135]** Die Klarspülmittel der vorliegenden Erfindung können weiterhin Hydrotrope enthalten. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, zum Beispiel bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, zum Beispiel Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

**[0136]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Klarspülmittel enthalten Lösungsvermittler, vorzugsweise aromatische Sulfonate der Formel



in der jeder der Reste  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H oder einem  $C_{1-5}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest und X für ein Kation steht.

**[0137]** Bevorzugte Substituenten  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  sind dabei unabhängig voneinander ausgewählt aus H oder einem Methyl-, Ethyl, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl- oder neo-Pentylrest. In der Regel sind mindestens drei der genannten Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Wasserstoffatome, wobei aromatische Sulfonate bevorzugt sind, in denen drei beziehungsweise vier Substituenten am aromatischen Ring Wasserstoffatome sind. Der verbleibende beziehungsweise die verbleibenden zwei Reste können dabei jede Stellung zur Sulfonatgruppe und zueinander einnehmen. Bei monosubstituierten Verbindungen der Formel I ist es bevorzugt, wenn der Rest  $R_3$  ein Alkylrest ist, während  $R_1, R_2, R_4$ , und  $R_5$  für H stehen (para-Substitution).

**[0138]** Besonders bevorzugte aromatische Sulfonate sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Toluol-,

Cumol- oder Xylolsulfonat. Von den zwei technisch erhältlichen Toluolsulfonaten (ortho- und para-Toluolsulfonat) ist das para-Isomer im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Auch bei den Cumolsulfonaten stellt das para-Isopropylbenzolsulfonat die bevorzugte Verbindung dar. Da Xylol technisch meist als Isomerenmisch eingesetzt wird, stellt auch das technisch erhältliche Xylolsulfonat ein Gemisch mehrerer Verbindungen dar, die sich aus der Sulfonierung von ortho-, meta- und para-Xylol ergeben. In diesen Isomerenmischungen dominieren die Verbindungen, in denen jeweils folgende Reste in der allgemeinen Formel I für Methylgruppen stehen (alle anderen Reste stehen für H):  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_4$ ,  $R_1$  und  $R_3$  sowie  $R_1$  und  $R_5$ . Bei den Xylolsulfonaten steht folglich bevorzugt mindestens eine Methylgruppe in ortho-Stellung zur Sulfonatgruppe.

**[0139]** X in der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel steht für ein Kation, beispielsweise ein Alkalimetallkation wie Natrium oder Kalium. X kann aber auch für den ladungsäquivalenten Anteil eines mehrwertigen Kations stehen, beispielsweise für  $Mg^{2+}/2$  oder  $Al^{3+}/3$ , wobei von den genannten Kationen das Natrium bevorzugt ist.

**[0140]** Die Sulfonate werden erfindungsgemäß bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Klarspülmittel, eingesetzt.

**[0141]** In den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln nehmen die Gerüststoffe (Builder) eine besonders wichtige Rolle ein. Dabei können alle üblicherweise in Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch Phosphate.

**[0142]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$  als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$  bevorzugt.

**[0143]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $Na_2O : SiO_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph“ auch „röntgenamorph“ verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0144]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium beziehungsweise Pentakaliumtriphosphat (Natrium- beziehungsweise Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0145]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(HPO_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $H_3PO_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinigen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen beziehungsweise Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0146]** Natriumdihydrogenphosphat,  $NaH_2PO_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $Na_2H_2P_2O_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $Na_3P_3O_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $NaH_2PO_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf ei-

nen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ\text{C}$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

**[0147]** Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ\text{C}$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

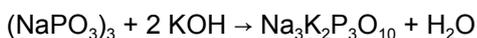
**[0148]** Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{-}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ\text{C}$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht zum Beispiel beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

**[0149]** Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ\text{C}$ , auch  $880^\circ\text{C}$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ\text{C}$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf mehr als  $200^\circ\text{C}$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

**[0150]** Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  beziehungsweise des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- beziehungsweise Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natriumbeziehungsweise Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

**[0151]** Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$  mit  $n=3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ\text{C}$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ\text{C}$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ\text{C}$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.).

**[0152]** Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50$  Gew.-%igen Lösung ( $> 23\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $25\%$   $\text{K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



**[0153]** Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischun-

gen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

**[0154]** Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0155]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0156]** Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0157]** Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

**[0158]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0159]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurz-kettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0160]** Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

**[0161]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0162]** Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0163]** Weitere bevorzugte Copolymerere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0164]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0165]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0166]** Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol.

**[0167]** Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0168]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0169]** Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren beziehungsweise deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

**[0170]** Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- beziehungsweise Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP beziehungsweise als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

**[0171]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

**[0172]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Pe-

roxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenyl-amidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthal-säuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

**[0173]** Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

**[0174]** Die genannten Bleichmittel können auch zur Erzielung eines Nachbleiche-Effekts im Klarspülgang eingebracht werden.

**[0175]** Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Mittel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- beziehungsweise O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylenylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

**[0176]** 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, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

**[0177]** Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

**[0178]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0179]** Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders

bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

**[0180]** Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

**[0181]** Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion eingesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze. Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ( $Zn_2(OH)_2CO_3$ ), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ( $Zn_3(PO_4)_2$ ), und Zinkpyrophosphat ( $Zn_2(P_2O_7)$ ).

**[0182]** Die genannten Zinkverbindungen werden vorzugsweise in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte glaskorrosionsinhibitorhaltige Mittel, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz beziehungsweise den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze – je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den Mitteln sein.

**[0183]** Da die unlöslichen Zinksalze während des Geschirreinigungsverganges größtenteils unverändert bleiben, ist die Partikelgröße der Salze ein zu beachtendes Kriterium, damit die Salze nicht auf Glaswaren oder Maschinenteilen anhaften. Hier sind Mittel bevorzugt, bei denen die unlöslichen Zinksalze eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen. Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 100 µm bevorzugt.

**[0184]** Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalze) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

**[0185]** Obwohl alle Magnesium- und/oder Zinksalze) monomere und/oder polymerer organischer Säuren eingesetzt werden können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomere und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

**[0186]** Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabetat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

**[0187]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt von Reinigungsmitteln an Zinksalz vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3

Gew.-%, beziehungsweise der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als  $Zn^{2+}$ ) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

**[0188]** Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen beziehungsweise lipolytisch wirkende Enzyme, weitere Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Sie werden weiter unten ausführlicher beschrieben. Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

**[0189]** Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten zu diesem Zweck Stabilisatoren.

**[0190]** Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, 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 Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

**[0191]** 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 Fettsäureamidalkoxylylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

**[0192]** Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Auch Di-Glycerinphosphat schützt gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat.

**[0193]** 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.

**[0194]** Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

**[0195]** Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen.

**[0196]** Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen.

**[0197]** Als Parfümöle beziehungsweise Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsilylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen zum Beispiel die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, zum Beispiel Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangeschalenöl und Sandelholzöl.

**[0198]** Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe in die erfindungsgemäßen Mittel ist möglich und führt zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine (siehe oben).

**[0199]** Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

**[0200]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülguts oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol beziehungsweise Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

**[0201]** Die erfindungsgemäßen Mittel können direkt nach ihrer Herstellung verpackt und als teilchenförmige Reiniger verkauft werden. Es ist aber auch möglich, die Mittel zu Reinigungsmitteltabletten oder einzelnen Phasen hiervon zu verpressen, um dem Verbraucher die kompakte Angebotsform zur Verfügung stellen zu können. Maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrphasigen Tablette, bei der der Gehalt der einzelnen Phasen an Klarspültensid unterschiedlich ist, vorliegen, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

**[0202]** Hier sind insbesondere mehrphasige Tabletten bevorzugt, wobei den Mehrschichttabletten aufgrund ihrer relativ einfachen Herstellbarkeit besondere Bedeutung zukommt. Die einzelnen Phasen eines solchen

Formkörper können im Rahmen der vorliegenden Erfindung unterschiedliche Raumformen aufweisen. Die einfachste Realisierungsmöglichkeit liegt dabei in zwei- oder mehrschichtigen Tabletten, wobei jede Schicht des Formkörpers eine Phase darstellt. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, mehrphasige Formkörper herzustellen, in denen einzelne Phasen die Form von Einlagerungen in (eine) andere Phase(n) aufweisen. Neben sogenannten „Ring-Kern-Tabletten“ sind dabei beispielsweise Manteltabletten oder Kombinationen der genannten Ausführungsformen möglich.

**[0203]** Die erfindungsgemäßen Formkörper können jede geometrische Form aufweisen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasteten“) Kanten bevorzugt.

**[0204]** Anstelle des Schichtaufbaus lassen sich auch Formkörper herstellen, die die Klarspültenside beinhalten. Hier hat es sich bewährt, Basisformkörper herzustellen, welche eine oder mehrere Kavität(en) aufweisen und die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere entweder bereits in die Basistablette oder in eine später einzubringende „Füllung“ der Kavität einzubringen. Durch dieses Herstellungsverfahren ergeben sich bevorzugte mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die aus einem Basisformkörper, welcher eine Kavität aufweist, und einem mindestens teilweise in der Kavität enthaltenen Teil bestehen.

**[0205]** Die Kavität im verpreßten Teil solcher erfindungsgemäßen Formkörper kann dabei jede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, das heißt eine Öffnung an verschiedenen Seiten, beispielsweise an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist. Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

**[0206]** Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, das heißt kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

**[0207]** Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den „Lochformkörpern“ können die erfindungsgemäßen Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedde nur denkbare, geometrische Form annehmen, beispielsweise die oben genannten.

**[0208]** Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

**[0209]** Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, mit wieviel weiterer Aktivsubstanz das verbleibende Hohlvolumen befüllt werden soll, kann die Größe der Kavität variieren.

**[0210]** Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht, beispielsweise oberhalb von  $1.000 \text{ kgdm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $1.025 \text{ kgdm}^{-3}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $1.050 \text{ kgdm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1.100 \text{ kgdm}^{-3}$ .

**[0211]** Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletten Sprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletten Sprengmitteln beziehungsweise Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Band 6, S. 4440) und Voigt „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie“ (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

**[0212]** Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als Sprengmittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere beziehungsweise modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

**[0213]** Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten.

**[0214]** Die erfindungsgemäßen Mittel können alternativ oder zusätzlich zu einem quellenden Desintegrationsmittel ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen.

**[0215]** Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

**[0216]** Bei den Alkalimetallcarbonaten beziehungsweise -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate beziehungsweise -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

**[0217]** In bevorzugten Reinigungsmittelformkörpern werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

**[0218]** Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel geeignet.

difizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

**[0219]** Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren beziehungsweise Gemische aus diesen eingesetzt werden.

**[0220]** Wie bereits den bisherigen Ausführungen entnommen werden kann, sind derartige Reinigungs- beziehungsweise Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen das nichtionische Tensid beziehungsweise Tensidgemisch der Formel I und die  $\alpha$ -Amylase in derselben Phase vorliegen.

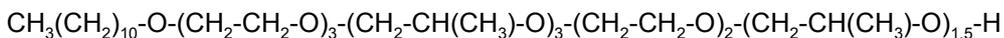
**[0221]** Denn es hatte die Aufgabe bestanden, eine  $\alpha$ -Amylase zu finden, die für eben derartige Mittel geeignet ist, das heißt die nicht durch die übrigen, gleichzeitig aktiven Inhaltsstoffe wesentlich in ihrer Aktivität beeinträchtigt wird. Diese Aufgabe wird insbesondere durch entsprechende einphasige Mittel mit dem genannten Tensid beziehungsweise Tensidgemisch und der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 gelöst.

**[0222]** Bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel, bei denen in der Formel I R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

**[0223]** Denn diese zeigen nicht nur die genannten vorteilhaften Wirkungen sondern stehen wie erwähnt auch aus natürlichen Quellen in vergleichsweise großer Menge zur Verfügung.

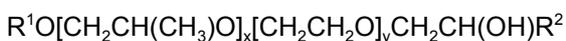
**[0224]** Bevorzugt sind solche der bislang ausgeführten Reinigungsmittel, bei denen in der Formel I R<sup>2</sup> beziehungsweise R<sup>3</sup> für einen Rest -CH<sub>3</sub>, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

**[0225]** Ein Beispiel hierfür ist das oben und unter anderem in dem Beispiel der Anmeldung DE 10136000 beschriebene Tensid der Formel



**[0226]** Ein weiteres, eine besonders bevorzugte Ausführungsform kennzeichnendes Tensid der Formel I ist von der Firma Condea, Italien unter dem Handelsnamen Biodac/2-32 erhältlich, das chemisch als Alkohol C11-Ethoxylat/Propoxylat beschrieben wird, einen Cloud-Punkt von 34 bis 36°C bei 1%iger Lösung in Wasser, eine Hydroxylnummer von 85 bis 90 mg KOH/g, ein Molekulargewicht von 623 bis 660 g/mol und in 5%iger Lösung einen pH-Wert von 4 bis 7 aufweist; zudem enthält es weniger als 0,5 Gew.-% Wasser (Karl-Fisher) und weniger als 0,2 Gew.-% an unlöslichen Begleitstoffen (Ashes). Diese Angaben beziehen sich auf die am 8.11.1999 unter dieser Spezifikation erhältliche Substanz.

**[0227]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, die als nichtionisches Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthalten, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

**[0228]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Alkoxylierungsgrade stellen dabei statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellungsverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können. In der in der Anmeldung DE 102004015392.2 hierzu angegebenen Tabelle sind 120 bevorzugte Vertreter hierfür angegeben, die hinsichtlich der Reste R<sup>1</sup> (linear, 8 bis 10 C-Atome) und R<sup>2</sup> (linear, 8 C-Atome) sowie der Indizes x (1 oder 2) und y (11 bis 29) aufgeführt. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Tenside aus dieser Zusammenstellung.

**[0229]** Bevorzugt werden hierunter solche nichtionischen Tenside F der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , bei welchen  $R^1$ , für einen gesättigten, unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin  $R^2$  für einen gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 Kohlenwasserstoffresten, steht und bei denen x für Werte von 1 oder 2 steht, während y für Werte zwischen 18 und 24, vorzugsweise für Werte von 20 bis 24 steht.

**[0230]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, die als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthalten, in der  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, welche zwischen 1 und 5 Hydroxygruppen aufweisen und vorzugsweise weiterhin mit einer Ethergruppe funktionalisiert sind,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht und x für Werte zwischen 1 und 40 steht.

**[0231]**  $R^2$  kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

**[0232]** Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen  $R^1$  für einen  $C_{9-11}$  oder  $C_{11-5}$ -Alkylrest steht,  $R^3 = H$  ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während  $R^2$  vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(EO)_8-C(CH_3)_2CH_2CH_3$ ,  $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$  beschreiben.

**[0233]** Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

**[0234]** Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

**[0235]** Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)$  beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln  $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{1-2}$  ist kommerziell unter den Namen Plurafac® LF 221 erhältlich. Ein weiteres besonders bevorzugtes Tensid mit 10 EO und 2 BO ist unter dem Handelsnamen Genapol® 25 EB 102 verfügbar. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel  $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$ .

**[0236]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, die als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



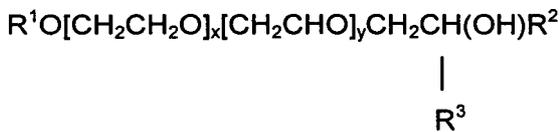
enthalten, welche neben einem Rest  $R^1$ , der für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweist, welcher einer monohydroxylierten Zwischengruppe  $-CH_2CH(OH)-$  benachbart ist und bei denen  $x$  für Werte zwischen 1 und 90 steht.

**[0237]** Mit besonderem Vorzug handelt es sich dabei um nichtionisches) Tenside) der vorstehend genannten Formel, welche neben einem Rest  $R^1$ , der für entsprechende Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen entsprechenden Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, aufweisen und bei denen  $x$  für Werte zwischen 40 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 60 steht.

**[0238]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Alkoxylierungsgrade stellen wiederum statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können. In der in der Anmeldung DE 102004015392.2 hierzu angegebenen Tabelle sind 59 bevorzugte Vertreter hierfür angegeben, die hinsichtlich der Reste  $R^1$  (linear, 8 bis 10 C-Atome) und  $R^2$  (linear, 8 C-Atome) sowie des Index  $x$  (11 bis 29) aufgeführt. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Tenside aus dieser Zusammenstellung.

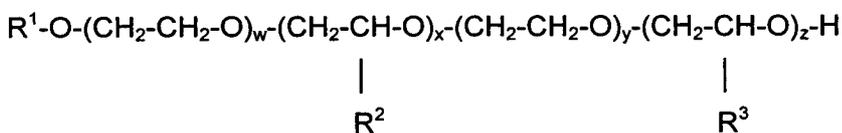
**[0239]** Bevorzugt werden solche nichtionischen Tenside  $F$  der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$ , bei welchen  $R^1$ , für einen gesättigten, unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin  $R^2$  für einen gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 Kohlenwasserstoffresten steht, und bei denen  $x$  für Werte zwischen 14 und 26, vorzugsweise für Werte von 20 bis 24 steht.

**[0240]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, die als nichtionisches) Tenside)  $F$  ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$  und  $CH(CH_3)_2$ , vorzugsweise jedoch für  $-CH_3$  steht, und  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit Werten für  $x$  von 15 bis 32 und  $y$  von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

**[0241]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, die als nichtionisches) Tenside)  $G$  ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel

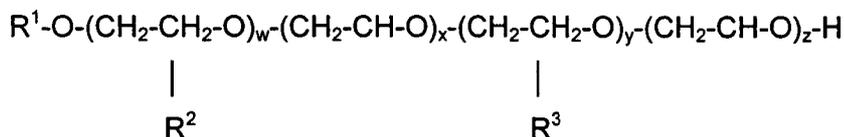


enthalten, in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht, jede Gruppe  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$  und  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0242]** Die Herstellung dieser nichtionischen Tenside sowie bevorzugte Ausführungsformen sind bereits oben im Zusammenhang mit der Komponente (aa) angegeben worden und gelten an dieser Stelle entsprechend. Ebenso kennzeichnen die in der Anmeldung DE 102004015392.2 hierzu angegebenen, tabellarisch unter den Nummern 121 bis 1723 zusammengestellten Vertreter entsprechend bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Anmeldung.

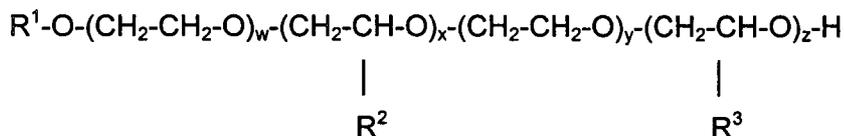
**[0243]** Die Komponente (ac) betrifft eine Mischung der beiden nichtionischen Tenside F und G. Zu dieser Kombination ist noch folgendes auszuführen.

**[0244]** Besonders bevorzugt werden im Rahmen dieser Anmeldung solche Reinigungsmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, die ein nichtionisches Tensid F der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$  enthalten, bei welchen  $R^1$ , für einen gesättigten, unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin  $R^2$  für einen gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 Kohlenwasserstoffresten steht, und bei denen  $x$  für Werte zwischen 14 und 26, vorzugsweise für Werte von 20 bis 24 steht, in Kombination mit einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel



enthält, in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder Alkenylrest steht, jede Gruppe  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0245]** Weiterhin bevorzugt werden solche Reinigungsmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, die ein nichtionisches Tensid F der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$  enthalten, bei welchen  $R^1$  für einen gesättigten, unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin  $R^2$  für einen gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 Kohlenwasserstoffresten steht, und bei denen  $x$  für Werte von 1 oder 2 steht, während  $y$  für Werte zwischen 18 und 24, vorzugsweise für Werte von 20 bis 24 steht, in Kombination mit einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel



enthält, in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder Alkenylrest steht, jede Gruppe  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0246]** Eine bevorzugte Ausführungsform stellen Reinigungsmittel dar, bei denen das Tensidsystem die nichtionischen Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis von F:G zwischen 2:9 und 90:1, vorzugsweise zwischen 1:3 und 80:1, bevorzugt zwischen 3:7 und 70:1, besonders bevorzugt zwischen 7:13 und 60:1 und insbesondere zwischen 2:3 und 50:1 aufweist.

**[0247]** Hinsichtlich der Amylase-Komponente bevorzugte Ausführungsformen stellen erfindungsgemäße Reinigungsmittel dar, bei denen es sich bei der  $\alpha$ -Amylase um eine gegenüber der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 modifizierte  $\alpha$ -Amylase handelt, die von der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  $\alpha$ -Amylase durch eine der folgenden Mutationen oder Derivatisierungen abgeleitet werden kann:

- Substitution einer Aminosäure,
- Insertion einer Aminosäure,
- Deletion einer Aminosäure,
- Deletion von 2, 3, 4 oder 5 Aminosäuren am C-Terminus oder am N-Terminus oder
- Fusion mit einem anderen Polymer, vorzugsweise einem anderen Enzym.

**[0248]** So stellt es eine Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung dar, wenn in der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  $\alpha$ -Amylasesequenz lediglich eine Aminosäure gegen eine andere ausgetauscht, das heißt substituiert wird und dadurch die Eigenschaften des Enzyms im wesentlichen dieselben sind wie die der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1. Dies gilt insbesondere für eine Substitution gegen eine andere Aminosäure derselben Familie; hierbei werden im allgemeinen die Familien der aliphatischen (G, A, V, L, I), der schwefelhaltigen (C, M), der aromatischen (F, Y, W), der neutralen (S, T, N, Q), der sauren (D, E) und der basischen Aminosäuren (H, K, R) und als Besonderheit die Iminosäure Prolin unterschieden. Das gleiche gilt auch für die Insertion oder

Deletion einer Aminosäure oder die Deletion von wenigen, insbesondere terminalen Aminosäuren.

**[0249]** Hiermit wird insbesondere dem Aspekt Rechnung getragen, daß im Stand der Technik zahlreiche  $\alpha$ -Amylasen beschrieben sind, die sich voneinander in nur wenigen Positionen unterscheiden (vgl. die Identität von AA349 und AA560; siehe oben). So ist es möglich, ausgehend von einer Wildtypsequenz, die sich von der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Sequenz in nur wenigen Positionen unterscheidet, die in [Fig. 1](#) hervorgehobenen Austausche vorzunehmen und dadurch ein genauso gut brauchbares Enzym zu erhalten wie das nach SEQ ID NO. 1. Es ist dann erfindungsgemäß nicht mehr nötig, dieses Enzym entsprechend SEQ ID NO. 2 weiter- beziehungsweise zurückzumutieren, wenn die minimalen Unterschiede in für die Gesamtaktivität wenig ausschlaggebenden Positionen liegen und die erfindungsgemäße Wirkung durch die den Hervorhebungen in [Fig. 1](#) entsprechenden Positionen von SEQ ID NO. 1 bereits erreicht ist.

**[0250]** Prinzipiell das gleiche gilt für Ausführungsformen, bei denen eine erfindungsgemäße  $\alpha$ -Amylase mit einem Polymer, vorzugsweise einem anderen Enzym fusioniert wird. So können gemäß der Anmeldung WO 99/48918 A1 beispielsweise Polymere an Enzyme gekoppelt werden, um deren Immunogenizität zu senken. WO 99/57250 A1 lehrt, daß über geeignete Linker unter anderem an eine Amylase auch eine Cellulose-Bindungs-Domäne gekoppelt werden kann, um die Wirkung dieses Enzyms auf der Oberfläche des zu reinigenden Stoffs zu erhöhen. Mit beiden Arten von Modifikationen können auch erfindungsrelevante  $\alpha$ -Amylasen hinsichtlich ihres Einsatzes in Reinigungsmitteln verbessert werden und stellen dann entsprechend bevorzugte Ausführungsformen dar.

**[0251]** Weiter bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, bei denen das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 12 Gew.-% enthalten ist, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0252]** Denn diese Werte haben sich insbesondere in der Ausführungsform der maschinellen Geschirrspülmittel als vorteilhaft herausgestellt.

**[0253]** Weiter bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, bei denen die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,0000001 ( $1 \cdot 10^{-8}$ ) Gewichts-Prozent bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von 0,00001 bis 0,03 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,015 Gew.-% enthalten ist, womit jeweils der Anteil des reinen aktiven Enzyms pro Gewicht des Mittels gemeint ist.

**[0254]** Denn diese Werte haben sich insbesondere in der Ausführungsform der maschinellen Geschirrspülmittel als vorteilhaft herausgestellt. Das gilt vor allem, wenn die erfindungsrelevanten Tenside (Komponente a) in dem oben genannten Konzentrationsbereich vorgelegt werden. Dabei wurde beobachtet, daß sich beide Komponenten hinsichtlich ihrer Beiträge zur Reinigungsleistung des betreffenden Mittels gegenseitig zu ergänzen vermögen.

**[0255]** Weiter bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die weitere Enzyme enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Proteasen, weiteren  $\alpha$ -Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, hierunter insbesondere  $\beta$ -Glucanasen, und Oxidoreduktasen, hierunter insbesondere Oxidasen, Peroxidasen und/oder Laccasen, besonders bevorzugt mit alkalischen Proteasen.

**[0256]** Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme, vorzugsweise deren Gemische einsetzbar sind. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-8}$  bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbon-säure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

**[0257]** Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase<sup>®</sup> von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, er-

hältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase<sup>®</sup>, beziehungsweise Savinase<sup>®</sup> von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 (WO 91/02792 A1) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP<sup>®</sup> geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 02/088340 A2 und WO 03/038082 A2 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen *Bacillus* sp. und *B. gibsonii* gehen aus den Patentanmeldungen WO 03/054185 A1, WO 03/056017 A2, WO 03/055974 A2 und WO 03/054184 A1 hervor.

**[0258]** Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym<sup>®</sup>, Relase<sup>®</sup>, Everlase<sup>®</sup>, Nafizym, Natalase<sup>®</sup>, Kannase<sup>®</sup> und Ovozymes<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup>OxP und Propenase<sup>®</sup> von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol<sup>®</sup> von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi<sup>®</sup> von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather<sup>®</sup> und Protease P<sup>®</sup> von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

**[0259]** Beispiele für erfindungsgemäß zusätzlich einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl<sup>®</sup> und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl<sup>®</sup> und Termamyl<sup>®</sup>ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase<sup>®</sup> erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN<sup>®</sup> vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG<sup>®</sup> und Novamyl<sup>®</sup>, ebenfalls von der Firma Novozymes.

**[0260]** Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung WO 02/44350 A2 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die dem Sequenzraum von  $\alpha$ -Amylasen angehören, der in der Anmeldung WO 03/002711 A2 definiert wird, und die, die in der Anmeldung WO 03/054177 A2 beschrieben werden. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753 A1.

**[0261]** Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT<sup>®</sup>.

**[0262]** Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase<sup>®</sup>, Lipolase<sup>®</sup>Ultra, LipoPrime<sup>®</sup>, Lipozyme<sup>®</sup> und Lipex<sup>®</sup> vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE<sup>®</sup>, Lipase P<sup>®</sup>, Lipase B<sup>®</sup>, beziehungsweise Lipase CES<sup>®</sup>, Lipase AKG<sup>®</sup>, Bacillis sp. Lipase<sup>®</sup>, Lipase AP<sup>®</sup>, Lipase M-AP<sup>®</sup> und Lipase AML<sup>®</sup> erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase<sup>®</sup> und Lipomax<sup>®</sup> und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30<sup>®</sup>, Lipase OF<sup>®</sup> und Lipase PL<sup>®</sup> vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast<sup>®</sup> von der Firma Genencor.

**[0263]** Erfindungsgemäße Mittel können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und  $\beta$ -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase<sup>®</sup> und Pektinex AR<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec<sup>®</sup> B1L von der Firma AB Enzymes, unter dem Namen Pyrolase<sup>®</sup> von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA, und unter dem Namen Purabrite<sup>®</sup> von der Firma Genencor Int., Inc., Palo Alto, CA, USA, erhältlich. Eine geeignete  $\beta$ -Glucanase aus einem *B. alcalophilus* geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 A1 her-

vor. Die aus *B. subtilis* gewonnene  $\beta$ -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlich.

**[0264]** Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite<sup>®</sup> 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

**[0265]** Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

**[0266]** Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

**[0267]** Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören 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 (siehe oben) versetzt.

**[0268]** Alternativ können alle Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, wie dies oben bereits für die erfindungswesentlichen Enzyme ausgeführt ist.

**[0269]** Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

**[0270]** Entsprechend dem oben Gesagten sind unter den enzymhaltigen Reinigungsmitteln solche bevorzugt, bei denen es sich bei der alkalischen Protease um eine Variante einer alkalischen Protease vom Subtilisintyp handelt, deren Ausgangsmolekül natürlicherweise von einer *Bacillus*-Spezies, vorzugsweise von *B. gibsonii* (DSM 14391), *B. sp.* (DSM 14390), *B. sp.* (DSM 14392), *B. gibsonii* (DSM 14393) oder *B. lentus* gebildet wird, besonders bevorzugt von *B. lentus* DSM 5483.

**[0271]** Diese stehen anhand der oben erwähnten Publikationen dem Fachmann zur Verfügung und haben sich nicht zuletzt den darin angegebenen Beispielen zufolge insbesondere für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln bewährt.

**[0272]** Im folgenden werden erfindungsgemäße Verwendungsmöglichkeiten aufgeführt, die aufgrund der bisherigen Ausführungen zu erfindungsgemäßen Mitteln entsprechend gekennzeichnet und bevorzugt sind.

**[0273]** Dabei handelt es sich ganz allgemein um die Verwendung einer  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 (als Komponente b) zur Steigerung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels, enthaltend ein nichtionisches Tensid, wie es oben als Komponente a bezeichnet ist.

**[0274]** Hierfür gelten alle oben gemachten Ausführungen entsprechend.

**[0275]** Weitere derartige Ausführungsformen sind:

- Entsprechende Verwendungen, wobei es sich um ein maschinelles Geschirrspülmittel handelt.
- Entsprechende Verwendungen, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) und die  $\alpha$ -Amylase (Komponente b) in derselben Phase vorliegen.
- Entsprechende Verwendungen, wobei es sich bei der  $\alpha$ -Amylase um eine hinsichtlich dieser Verwendung gegenüber der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 modifizierte  $\alpha$ -Amylase handelt, die von der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  $\alpha$ -Amylase durch eine der folgenden Mutationen oder Derivatisierungen abgeleitet werden kann:
  - (a) Substitution einer Aminosäure,

- (b) Insertion einer Aminosäure,
  - (c) Deletion einer Aminosäure,
  - (d) Deletion von 2, 3, 4 oder 5 Aminosäuren am C-Terminus oder am N-Terminus oder
  - (e) Fusion mit einem anderen Polymer, vorzugsweise einem anderen Enzym.
- Entsprechende Verwendungen, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2, vorzugsweise von 0,05 bis 1, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,8 und ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,48 g pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommt.
  - Entsprechende Verwendungen, wobei die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 vorzugsweise von 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommt.
  - Entsprechende Verwendungen, wobei gleichzeitig mit der  $\alpha$ -Amylase weitere Enzyme zum Einsatz kommen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Proteasen, weiteren  $\alpha$ -Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, hierunter insbesondere  $\beta$ -Glucanasen, und Oxidoreduktasen, hierunter insbesondere Oxidasen, Peroxidasen und/oder Laccasen, besonders bevorzugt alkalische Proteasen.
  - Entsprechende Verwendungen, wobei es sich bei der alkalischen Protease um eine Variante einer alkalischen Protease vom Subtilisintyp handelt, deren Ausgangsmolekül natürlicherweise von einer Bacillus-Spezies, vorzugsweise von *B. gibsonii* (DSM 14391), *B. sp.* (DSM 14390), *B. sp.* (DSM 14392), *B. gibsonii* (DSM 14393) oder *B. lentus* gebildet wird, besonders bevorzugt von *B. lentus* DSM 5483.

**[0276]** Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellen Verfahren dar, bei denen die vorliegende Erfindung verwirklicht wird. Das sind ganz allgemein Verfahren zur Reinigung fester Oberflächen unter Einsatz eines oben beschriebenen Reinigungsmittels.

**[0277]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um Verfahren zur Reinigung von Geschirr, vorzugsweise um maschinelle Geschirrspülverfahren. Denn insbesondere in Hinblick auf diese Ausführungsform wurden die beiden, die vorliegende Erfindung kennzeichnenden Komponenten ausgewählt.

**[0278]** In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um ein solches Verfahren, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommen, vorzugsweise das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,05 bis 1 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,1 bis 10 KNU pro l Reinigungsflotte, und besonders bevorzugt das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,1 bis 0,8 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte.

**[0279]** Denn insbesondere diese Konzentrationswerte, ganz besonders in diesen Kombinationen miteinander haben sich experimentell als vorteilhaft herausgestellt.

**[0280]** Entsprechend dem bisher Gesagten wird die vorliegende Erfindung auch durch die Verwendung der oben ausgeführten Reinigungsmittel zur Reinigung fester Oberflächen verwirklicht.

**[0281]** Insbesondere handelt es sich dabei um die Verwendung zum Reinigen von Geschirr, vorzugsweise zum maschinellen Geschirrspülen.

**[0282]** Dabei ist es wie erläutert, vorteilhaft und entsprechend bevorzugt, wenn das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommen, vorzugsweise das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,05 bis 1 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,1 bis 10 KNU pro l Reinigungsflotte, und besonders bevorzugt das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,1 bis 0,8 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte.

#### Beschreibung der Figuren

**[0283]** **Fig. 1:** Alignment der Aminosäuresequenzen der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 (SEQ.1) und der  $\alpha$ -Amylase AA349 (AA349)

**[0284]** Die in den Positionen 118, 182, 183, 195, 320 und 458 in der Zählung nach der  $\alpha$ -Amylase AA349 bestehenden Unterschiede sind durch graue Markierungen hervorgehoben.

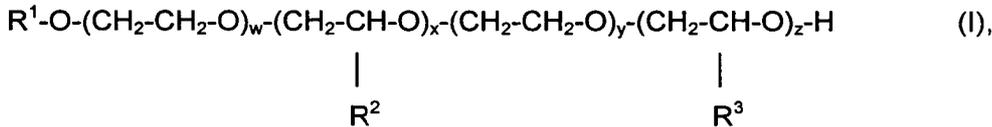
Es folgt ein Sequenzprotokoll nach WIPO St. 25.  
Dieses kann von der amtlichen Veröffentlichungsplattform des DPMA heruntergeladen werden.

### Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, enthaltend

(a) nichtionisches Tensid, ausgewählt aus folgender Gruppe:

(aa) nichtionisches Tensid mit der allgemeinen Formel I:



in der

– R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht,

– jede Gruppe R<sup>2</sup> beziehungsweise R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und

– die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen,

(ab) Gemisch von mindestens zwei nichtionischen Tensiden gemäß (aa) und

(ac) Tensidsystem aus

– mindestens einem nichtionischen Tensid F der allgemeinen Formel II:



in der

– R<sup>1</sup> für einen einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht,

– R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,

– A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht, und

– w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, und

– mindestens einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel III:



in der

– R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest steht,

– R<sup>2</sup> für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,

– A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht, und

– w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 25 stehen, wobei y und/oder z auch 0 sein können,

– wobei dieses Tensidsystem die nichtionischen Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis von F:G zwischen 1:4 und 100:1 aufweist, und

(b) eine α-Amylase gemäß SEQ ID NO. 1.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei es sich um ein maschinelles Geschirrspülmittel handelt.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) und die α-Amylase (Komponente b) in derselben Phase vorliegen.

4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in der Formel I R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in der Formel I R<sup>2</sup> beziehungsweise R<sup>3</sup> für einen Rest -CH<sub>3</sub>, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



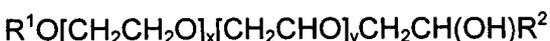
enthält, in der R<sup>1</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, welche zwischen 1 und 5 Hydroxygruppen aufweisen und vorzugsweise weiterhin mit einer Ethergruppe funktionalisiert sind, R<sup>3</sup> für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht und x für Werte zwischen 1 und 40 steht.

8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



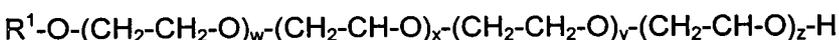
enthält, welche neben einem Rest R<sup>1</sup>, der für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R<sup>2</sup> mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweist, welcher einer monohydroxylierten Zwischengruppe -CH<sub>2</sub>CH(OH)- benachbart ist und bei denen x für Werte zwischen 1 und 90 steht.

9. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei es als nichtionisches) Tenside) F ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vorzugsweise jedoch für -CH<sub>3</sub> steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

10. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es als nichtionisches) Tenside) G ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest steht, jede Gruppe R<sup>2</sup> beziehungsweise R<sup>3</sup> unabhängig voneinander

ausgewählt ist aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$  und  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

11. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Tensidsystem die nichtionischen Tenside F und G in einem Gewichtsverhältnis von F:G zwischen 2:9 und 90:1, vorzugsweise zwischen 1:3 und 80:1, bevorzugt zwischen 3:7 und 70:1, besonders bevorzugt zwischen 7:13 und 60:1 und insbesondere zwischen 2:3 und 50:1 aufweist.

12. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei der  $\alpha$ -Amylase um eine gegenüber der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 modifizierte  $\alpha$ -Amylase handelt, die von der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  $\alpha$ -Amylase durch eine der folgenden Mutationen oder Derivatisierungen abgeleitet werden kann:

- (a) Substitution einer Aminosäure,
- (b) Insertion einer Aminosäure,
- (c) Deletion einer Aminosäure,
- (d) Deletion von 2, 3, 4 oder 5 Aminosäuren am C-Terminus oder am N-Terminus oder
- (e) Fusion mit einem anderen Polymer, vorzugsweise einem anderen Enzym.

13. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 12 Gew.-% enthalten ist.

14. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,0000001 ( $1 \cdot 10^{-8}$ ) Gewichts-Prozent bis 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von 0,00001 bis 0,03 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,015 Gew.-% enthalten ist.

15. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, mit weiteren Enzymen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Proteasen, weiteren  $\alpha$ -Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, hierunter insbesondere  $\beta$ -Glucanasen, und Oxidoreduktasen, hierunter insbesondere Oxidasen, Peroxidasen und/oder Laccasen, besonders bevorzugt mit alkalischen Proteasen.

16. Reinigungsmittel nach Anspruch 15, wobei es sich bei der alkalischen Protease um eine Variante einer alkalischen Protease vom Subtilisinotyp handelt, deren Ausgangsmolekül natürlicherweise von einer Bacillus-Spezies, vorzugsweise von *B. gibsonii* (DSM 14391), *B. sp.* (DSM 14390), *B. sp.* (DSM 14392), *B. gibsonii* (DSM 14393) oder *B. lentus* gebildet wird, besonders bevorzugt von *B. lentus* DSM 5483.

17. Verwendung einer  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 (als Komponente b) zur Steigerung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels, enthaltend ein nichtionisches Tensid, wie es in Anspruch 1 als Komponente a bezeichnet ist.

18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei es sich um ein maschinelles Geschirrspülmittel handelt.

19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) und die  $\alpha$ -Amylase (Komponente b) in derselben Phase vorliegen.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei es sich bei der  $\alpha$ -Amylase um eine hinsichtlich dieser Verwendung gegenüber der  $\alpha$ -Amylase gemäß SEQ ID NO. 1 modifizierte  $\alpha$ -Amylase handelt, die von der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  $\alpha$ -Amylase durch eine der folgenden Mutationen oder Derivatisierungen abgeleitet werden kann:

- (a) Substitution einer Aminosäure,
- (b) Insertion einer Aminosäure,
- (c) Deletion einer Aminosäure,
- (d) Deletion von 2, 3, 4 oder 5 Aminosäuren am C-Terminus oder am N-Terminus oder
- (e) Fusion mit einem anderen Polymer, vorzugsweise einem anderen Enzym.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2, vorzugsweise von 0,05 bis 1, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,8, und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 0,48 g pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommt.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 21, wobei die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 vorzugsweise von 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wir-

kung kommt.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 22, wobei gleichzeitig mit der  $\alpha$ -Amylase weitere Enzyme zum Einsatz kommen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Proteasen, weiteren  $\alpha$ -Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Hemicellulasen, hierunter insbesondere  $\beta$ -Glucanasen, und Oxidoreduktasen, hierunter insbesondere Oxidasen, Peroxidasen und/oder Laccasen, besonders bevorzugt alkalische Proteasen.

24. Verwendung nach Anspruch 23, wobei es sich bei der alkalischen Protease um eine Variante einer alkalischen Protease vom Subtilisintyp handelt, deren Ausgangsmolekül natürlicherweise von einer Bacillus-Spezies, vorzugsweise von *B. gibsonii* (DSM 14391), *B. sp.* (DSM 14390), *B. sp.* (DSM 14392), *B. gibsonii* (DSM 14393) oder *B. lentus* gebildet wird, besonders bevorzugt von *B. lentus* DSM 5483.

25. Verfahren zur Reinigung fester Oberflächen unter Einsatz eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei es sich um ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr handelt, vorzugsweise um ein maschinelles Geschirrspülverfahren.

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommen, vorzugsweise das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,05 bis 1 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,1 bis 10 KNU pro l Reinigungsflotte, und besonders bevorzugt das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,1 bis 0,8 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte.

28. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Reinigung fester Oberflächen.

29. Verwendung nach Anspruch 28, wobei es sich um die Verwendung zum Reinigen von Geschirr handelt, vorzugsweise zum maschinellen Geschirrspülen.

30. Verwendung nach Anspruch 28 oder 29, wobei das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,01 bis 2 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$  Amylase in Konzentrationen von 0,05 bis 15 KNU pro l Reinigungsflotte zur Wirkung kommen, vorzugsweise das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,05 bis 1 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,1 bis 10 KNU pro l Reinigungsflotte, und besonders bevorzugt das nichtionische Tensid (Komponente a) in Konzentrationen von 0,1 bis 0,8 g pro l Reinigungsflotte und gleichzeitig die  $\alpha$ -Amylase in Konzentrationen von 0,4 bis 5 KNU pro l Reinigungsflotte.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Figur 1

	1				50
SEQ.1	HHNGTNGTMM	QYFEWYLPND	GNHWNRLRSD	ASNLKDKGIS	AVWIPPAWKG
AA349	HHNGTNGTMM	QYFEWYLPND	GNHWNRLRSD	ASNLKDKGIS	AVWIPPAWKG
	51				100
SEQ.1	ASQNDVGYGA	YDLYDLGEFN	QKGTIRTKYG	TRNQLQAAVN	ALKSNGIQVY
AA349	ASQNDVGYGA	YDLYDLGEFN	QKGTIRTKYG	TRNQLQAAVN	ALKSNGIQVY
	101				150
SEQ.1	GDVVMNHKGG	ADATEMVKAV	EVNPNNRNQE	VSGEYTIEAW	TKFDFPGRGN
AA349	GDVVMNHKGG	ADATEMVRVAV	EVNPNNRNQE	VSGEYTIEAW	TKFDFPGRGN
	151				200
SEQ.1	THSNFKWRWY	HFDGVDWDQS	RKLNNRIYKF	R--GKGWDWE	VDTEEGNYDY
AA349	THSNFKWRWY	HFDGVDWDQS	RKLNNRIYKF	RGDGKGWDWE	VDTENGNYDY
	201				250
SEQ.1	LMYADIDMDH	PEVVNELRNW	GVWYTNLGL	DGFRIDAVKH	IKYSFTRDWI
AA349	LMYADIDMDH	PEVVNELRNW	GVWYTNLGL	DGFRIDAVKH	IKYSFTRDWI
	251				300
SEQ.1	NHVRSATGKN	MFAVAEFWKN	DLGAIENYLN	KTNWNHVSVD	VPLHYNLYNA
AA349	NHVRSATGKN	MFAVAEFWKN	DLGAIENYLN	KTNWNHVSVD	VPLHYNLYNA
	301				350
SEQ.1	SKSGGNYDMR	QIFNGTVVQK	HPMHAFTFVD	NHDSQPPEEAL	ESFVEEWFKP
AA349	SKSGGNYDMR	QIFNGTVVQR	HPMHAFTFVD	NHDSQPPEEAL	ESFVEEWFKP
	351				400
SEQ.1	LAYALTLTRE	QGYPSVFGD	YGIPTHGVP	AMKSKIDPIL	EARQKYAYGR
AA349	LAYALTLTRE	QGYPSVFGD	YGIPTHGVP	AMKSKIDPIL	EARQKYAYGR
	401				450
SEQ.1	QNDYLDHHNI	IGWTREGNTA	HPNSGLATIM	SDGAGGNKWM	FVGRNKAGQV
AA349	QNDYLDHHNI	IGWTREGNTA	HPNSGLATIM	SDGAGGNKWM	FVGRNKAGQV
	451			485	
SEQ.1	WTDITGNKAG	TVTINADGWG	NFSVNGGSVS	IWVNK	
AA349	WTDITGNRAG	TVTINADGWG	NFSVNGGSVS	IWVNK	