(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 386 632 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.11.2011 Patentblatt 2011/46

(51) Int Cl.:
C12N 9/28 *(2006.01)* ***C11D 3/386*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **11175303.4**

(22) Anmeldetag: **20.12.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **28.12.2005 DE 102005062984**
16.08.2006 DE 102006038448

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
06829764.7 / 1 974 027

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

(72) Erfinder:
- **Bessler, Cornelius**
  40231 Düsseldorf (DE)
- **Kessler, Arnd**
  40789 Monheim am Rhein (DE)
- **Drillon, Damien**
  75008 Paris (FR)
- **Maurer, Karl-Heinz**
  40699 Erkrath (DE)
- **Wieland, Susanne**
  41541 Zons/Dormagen (DE)
- **Kottwitz, Beatrix**
  40699 Erkrath (DE)
- **Hardacker, Ingo**
  46499 Hamminkeln (DE)
- **Nitsch, Christian**
  40591 Düsseldorf (DE)
- **Zipfel, Johannes**
  40593 Düsseldorf (DE)
- **Jekel, Maren**
  47877 Willich (DE)

Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 26-07-2011 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Wasch- oder Reinigungsmittel mit spezieller Amylase**

(57) Es werden Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer speziellen α-Amylase beschrieben, die durch charakteristische Sequenzvariationen gekennzeichnet ist. Dabei handelt es sich um eine α-Amylase-Variante, die aus der α-Amylase AA560 über bestimmte Mehrfachsubstitutionen erhalten werden kann und folgende Aminosäurepositionsbelegung aufweist: 9L, 149A, 182T, 186A, 202L, 257I, 295F, 299Y, 323T, 339S und 345R und gegebenenfalls zusätzlich 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und 458K (jeweils in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560). Es kann sich auch um Mittel mit einer natürlichen α-Amylase mit diesen Positionsbelegungen handeln. Ferner werden auch entsprechende, durch diese Amylasen gekennzeichnete Wasch- oder Reinigungsverfahren und Verwendungsmöglichkeiten beschrieben.

EP 2 386 632 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer speziellen α-Amylase, die durch charakteristische Sequenzvariationen gekennzeichnet ist, sowie entsprechende Waschoder Reinigungsverfahren und Verwendungsmöglichkeiten.

[0002] α-Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren interne α-1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Weil Wasch- oder Reinigungsmittel überwiegend alkalische pH-Werte aufweisen, werden hierfür insbesondere α-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.

[0003] Beispiele hierfür sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus B. amyloliquefaciens und aus B. stearothermophilus sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus B. licheniformis ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α-Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α-Amylase von B. amyloliquefaciens wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α-Amylase aus B. stearothermophilus unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0004] Beispiele für α-Amylasen aus anderen Organismen sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α-Amylase aus Aspergillus niger und A. oryzae. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

[0005] Eine α-Amylase aus dem alkaliphilen Bacillus sp. KSM-AP1378 (FERM BP-3048) wird in den Anmeldungen EP 670367 A1 und WO 97/00324 A1 von der Fa. Kao offenbart. Sie besitzt nahe dem N-Terminus das charakteristische Aminosäure-Sequenzmotiv NGTM(M)QYFEW. Beispielsweise aus EP 985731 A1 gehen durch Punktmutagenese erhaltene Varianten dieser alkalischen α-Amylase hervor, die auch für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln beschrieben werden.

[0006] Ferner sei auf die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte α-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 α-Amylasen definiert, die prinzipiell alle für entsprechende Anwendungen geeignet sein könnten. Punktmutationen zur Verbesserung der Eigenschaften insbesondere dieser Enzyme werden beispielsweise in der Anmeldung DE 10309803 beschrieben. Ebenso sind Fusionsprodukte dieser genannten Moleküle für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln beschrieben, beispielsweise in der Anmeldung WO 03/014358 A2.

[0007] Zum Stand der Technik gehören auch die drei Patentanmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2, die 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 mindestend 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 α-Amylasen aus zwei verschiedenen Mikroorganismen und beansprucht solche für alle Amylasen mit einer Homologie von mindestens 96% Identität zu diesen. 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 α-Amylasen mutiert worden sind.

[0008] Aus WO 96/23873 A1 geht beispielsweise konkret die Möglichkeit hervor, in den genannten α-Amylasen ein M in Position 9 gemäß der Zählung von AA560 gegen ein L zu ersetzen, in Position 202 M gegen L und die in den Positionen 182 und 183 (beziehungsweise 183 und 184) liegenden Aminosäuren zu deletieren. WO 00/60060 A2 offenbart unter anderem konkret die Aminosäurevariation N195X (das heißt prinzipiell gegen jede andere Aminosäure). WO 01/66712 A2 offenbart unter anderem die Aminosäurevariationen R118K, G186X (darunter insbesondere den hier nicht relevanten Austausch G186R), N299X (darunter insbesondere den hier nicht relevanten Austausch N299A), R320K, E345R und R458K.

[0009] Es stellte sich die Aufgabe, Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, welche eine gegenüber dem genannten Stand der Technik veränderte α-Amylase aufweisen.

[0010] Diese Aufgabe wird durch Wasch- oder Reinigungsmittel gelöst, welche eine α-Amylase-Variante enthalten, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann: M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T2571 / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R.

[0011] Es handelt sich um bevorzugte Lösungen, wenn über diese Sequenzvariationen beziehungsweise die gewählte Mehrfachvariante eine Stabilisierung gegenüber destabilisierenden und ganz besonders oxidierenden Agentien erzielt

wird. Mit anderen Worten: Die die Erfindung kennzeichnende und bevorzugte Variante weist im Vergleich dem ansonsten selben Molekül ohne die Variationen in diesen Positionen, das heißt mit in der Regel den im Wildtyp-, Ausgangs- oder Vergleichsmolekül in diesen Positionen vorhandenen Aminosäureresten eine erhöhte Stabilität gegenüber mindestens einer destabilisierenden, insbesondere oxidierenden Verbindung auf. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, kann man annehmen, daß mit der erhöhten Stabilität unter ansonsten identischen Bedingungen die Aktivität längere Zeit (der Lagerung und/oder des Einsatzes) auf einem höheren Niveau gehalten wird.

[0012] Eine vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einem Antiredepositionsmittel ergibt, wobei die Kombinierbarkeit mit Carboxymethylcellulose (CMC) besonders hervorzuheben ist.

[0013] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einem ein Bleichmittel oder einem Bleichmittelsystem aus mehreren Komponenten ergibt, wobei die Kombinierbarkeit mit Tetraacetylethylendiamin (TAED) oder manganhaltigen Bleichkatalysatoren hervorzuheben ist.

[0014] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase insbesondere mit einem beschichteten Bleichmittel ergibt, wobei die Kombinierbarkeit mit einem beschichteten Tetraacetylethylendiamin (TAED) besonders hervorzuheben ist.

[0015] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einer Protease, insbesondere einer Subtilisin-Protease ergibt, wobei die Kombinierbarkeit sowohl mit Wildtyp-Proteasen als auch mit Protease-Varianten hervorzuheben ist.

[0016] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einer Glucanase ergibt, die pflanzliche oder modifizierte Polysaccharide hydrolysiert, wobei die Kombinierbarkeit mit Glycosidasen, insbesondere mit β-Glucanasen oder Hemicellulasen wie zum Beispiel Mannanasen hervorzuheben ist.

[0017] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich insbesondere für den Einsatz in Textilwaschmitteln eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit Vertretern einer speziellen Glycosidase-Klasse, nämlich mit Cellulase ergibt, wobei die Kombinierbarkeit sowohl mit Cellulase-Gemischen als auch mit Einzelkomponenten-Cellulasen hervorzuheben ist.

[0018] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α*-Amylase mit einem Komplexbildner und/oder Buildersubstanzen ergibt, wobei die Kombinierbarkeit mit Aluminosilikaten, insbesondere Zeolithen besonders hervorzuheben ist.

[0019] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einem organisch-chemischen Antiredepositionspolymer (in Textilwaschmitteln) und/oder einem Klarspülpolymer (in maschinellen Geschirrspülmitteln) ergibt, wobei die Kombinierbarkeit sowohl mit anionischen als auch mit kationischen Polymeren hervorzuheben ist.

[0020] Eine weitere vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einem nichtionischen Tensid ergibt, insbesondere mit Hydroxymischethern.

[0021] Eine vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß sich eine wirkungsvolle Kombination einer erfindungsrelevanten α-Amylase mit einem oder mehreren optischen Aufhellern ergibt, wobei die Kombinierbarkeit mit Diphenylverbindungen besonders hervorzuheben ist.

[0022] Eine vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß erfindungsrelevante α-Amylasen insbesondere bei kurzen maschinellen Wasch- und/oder Reinigungsprogrammen in entsprechenden Wasch- beziehungsweise Reinigungsrezepturen unerwartet gute Beiträge zur Gesamtwasch- beziehungsweise Gesamtreinigungsleistung zeigen.

[0023] Eine vorteilhafte Wirkung dieser Lösung besteht darin, daß erfindungsrelevante α-Amylasen insbesondere bei niedrigen Wasch- beziehungsweise Reinigungstemperaturen unerwartet gute Beiträge zur Gesamtwasch- beziehungsweise Gesamtreinigungsleistung zeigen.

[0024] Unter a-Amylasen im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind die Enzyme der Klasse E.C. 3.2.1.1 zu verstehen, die interne α-1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren unter Bildung von Dextrinen und β-1,6-verzweigten Oligosaccharide hydrolysieren. Die Erfindung ist prinzipiell auf alle bekannten und noch zu findenden α-Amylasen anwendbar, soweit sie sich mit der α-Amylase AA560 aus dem unter DSM 12649 hinterlegten Mikroorganismus gemäß WO 00/60060 A2 homologisieren lassen. Solch eine Homologisierung ist in Figur 1 der vorliegenden Anmeldung dargestellt und erlaubt beziehungsweise erleichtert es, die der Erfindung entsprechenden Aminosäurepositionen in den anderen Amylasen aufzufinden. Vorzugsweise wird die Erfindung auf solche α-Amylasen angewendet, die bereits erfolgreich in technischen Gebieten eingesetzt werden. Beispiele von im Stand der Technik etablierten α-Amylasen sind in der Einleitung angegeben und werden ebenfalls in Figur 1 im Vergleich zu dem Referenzenzym AA560 dargestellt. Hierbei sei insbesondere auf die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) als ein vorteilhaftes Ausgangsenzym hingewiesen.

[0025] α-Amylase-Varianten sind solche α-Amylasen, die durch an sich bekannte gentechnische Modifizierungen aus einem Vorgängermolekül abgleitet worden sind. "Variante" ist auf der Ebene der Proteine der zu "Mutante" entsprechende

Begriff auf der Ebene der Nukleinsäuren. Bei den Vorgänger- oder Ausgangsmolekülen kann es sich um Wildtypenzyme handeln, das heißt solche, die aus natürlichen Quellen erhältlich sind. Solche sind einleitend beispielhaft vorgerstellt worden. Es kann sich auch um Enzyme handeln, die an sich bereits Varianten darstellen, das heißt gegenüber den Wildtypmolekülen bereits verändert worden sind. Darunter sind beispielsweise Punktmutanten, solche mit Änderungen der Aminosäuresequenz, über mehrere Positionen oder längere zusammenhängende Bereiche, oder auch Hybridmoleküle zu verstehen, die aus einander ergänzenden Abschnitten verschiedener Wildtyp-α-Amylasen zusammengesetzt sind. Sowohl Wildtypenzyme als auch Mutanten und Hybridenzyme sind einleitend beispielhaft vorgestellt worden. Erfindungsgemäß können prinzipiell alle α-Amylasen weiterentwickelt werden. Sofern die für sie codierenden Nukleinsäuren bekannt sind, geschieht dies über etablierte Mutageneseverfahren an den betreffenden Nukleinsäuren; sollten sie nicht bekannt sein, können anhand der Aminosäuresequenz hierfür codierende Nukleinsäuresequenzen hergeleitet und entsprechend verändert werden.

[0026] Unter Aminosäureaustauschen sind Substitutionen einer Aminosäure gegen eine andere Aminosäure zu verstehen. Erfindungsgemäß werden solche Substitutionen unter Bezeichnung der Positionen, in der der Austausch erfolgt, gegebenenfalls kombiniert mit den betreffenden Aminosäuren im international gebräuchlichen Einbuchstabencode angegeben. "Austausch in Position 320" bedeutet beispielsweise, daß eine Variante in der Position, die in der Sequenz eines Referenzproteins die Position 320 aufweist, eine andere Aminosäure aufweist. Üblicherweise werden solche Austausche auf der DNA-Ebene über Mutationen einzelner Basenpaare durchgeführt (siehe oben). "R320K" bedeutet beispielsweise, daß das Referenzenzym an der Position 320 die Aminosäure Arginin aufweist, während die betrachtete Variante an der hiermit homologisierbaren Position über die Aminosäure Lysin verfügt. "320K" bedeutet, daß jede beliebige, das heißt in der Regel eine natürlicherweise vorgegebene Aminosäure an einer Position, die der Position 320 entspricht, gegen ein Lysin ersetzt ist, welches sich im vorliegenden Molekül eben an dieser Stelle befindet. "R320K, L" bedeutet, daß die Aminosäure Arginin in Position 320 gegen Lysin oder Leucin ersetzt ist. Und "R320X" bedeutet, daß die Aminosäure Arginin in Position 320 gegen eine prinzipiell beliebige andere Aminosäure ersetzt ist.

[0027] Grundsätzlich sind die mit der vorliegenden Anmeldung bezeichneten erfindungsgemäßen Aminosäureaustausche nicht darauf beschränkt, daß sie die einzigen Austausche sind, in denen sich die betreffende Variante von dem Wildtypmolekül unterscheidet. Es ist im Stand der Technik bekannt, daß sich die vorteilhaften Eigenschaften einzelner Punktmutationen einander ergänzen können. Eine hinsichtlich bestimmter Eigenschaften wie etwa Calcium-Bindung oder Stabilität gegenüber Tensiden optimierte α-Amylase kann erfindungsgemäß zusätzlich über die hier vorgestellten Substitutionen weiterentwickelt werden. Somit umfassen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung alle Varianten, die neben anderen Austauschen gegenüber dem Wildtypmolekül auch die erfindungsgemäßen Austausche aufweisen.

[0028] Als Referenzenzym hinsichtlich der Numerierung der Positionen ist erfindungsgemäß die α-Amylase AA560 aus dem unter DSM 12649 hinterlegten Mikroorganismus gemäß WO 00/60060 A2 anzusehen, deren Aminosäuresequenz im dortigen Sequenzprotokoll und auch in dem Alignment der Figur 1 der vorliegenden Anmeldung dargestellt ist.

[0029] Die Aminosäurepositionen, in denen die die erfindungsgemäßen Mittel kennzeichnenden α-Amylasen gegenüber ihren Ausgangsmolekülen verändert sind, sind in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560 die Positionen 9, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 und 345. Die hierzu in grundsätzlich jeder mit AA560 homologisierbaren α-Amylase entsprechenden Positionen können über ein Alignment wie in Figur 1 identifiziert werden. Zur Erstellung derartiger Alignments, die dem Fachmann vertraut sind, stehen kommerzielle Computerprogramme zur Verfügung, beispielsweise das Programm Vector NTI®Suite von der Firma Informax, Bethesda, USA.

[0030] Hierbei spielt es prinzipiell keine Rolle, in welcher Reihenfolge die betreffenden Austausche vorgenommen worden sind, das heißt ob eine entsprechende Punktmutante erfindungsgemäß weiterentwickelt wird oder zunächst beispielsweise aus einem Wildtypmolekül eine erfindungsgemäße Variante erzeugt wird, die entsprechend anderer im Stand der Technik zu findender Lehren weiterentwickelt wird. Es können auch gleichzeitig in einem Mutageneseansatz mehrere Austausche vorgenommen werden, etwa erfindungsgemäße und andere zusammen. Diese Situation tritt beispielsweise dann ein, wenn eine α-Amylase mit statistisch wirkenden Mutageneseverfahren wie etwa durch mutagenisierende Agentien oder Shuffling weiterentwickelt wird. Das gilt für jede Art von Modifikation der betreffenden Enzyme, insbesondere für Punktmutationen, die prinzipiell unabhängig voneinanderwirken.

[0031] Verfahren zur Herstellung von Enzymvarianten sind einem Biotechnologen an sich bekannt. Er greift dabei insbesondere auf die für die betreffenden Ausgangsenzyme codierenden Nukleinsäuren zurück, die entsprechend der einzuführenden Aminosäure in dem zugehörigen Codon mutiert wird. So können beispielsweise mit Hilfe des QuikChange-Kit (Fa. Stratagene, Kat.-Nr. 200518) nach dem zugehörigen Protokoll Primer synthetisiert werden, die den zu mutierenden Bereich überdecken und die einzuführende Mutation enthalten (Mismatch-Primer). Die Primersequenzen werden anhand der zugehörigen Nukleotidsequenz unter Berücksichtigung des universellen genetischen Codes entworfen. Nach diesem Prinzip wird geeigneterweise ein die α-Amylase-Sequenz enthaltender Expressionsvektor entsprechend mutagenisiert und nach allgemein bekannten Verfahren in einen zur Expression der Amylase geeigenten Expressionsstamm transformiert. Da die Variante im Vergleich zum Ausgangsmolekül in der Regel nur einige Austausche aufweist, kann man sich bei der Wahl des Expressionssystems, der Kultivierungs- und der Aufarbeitungsverfahren an den für das Ausgangsmolekül etablierten Systemen orientieren.

[0032] Eine erfindungsrelevante α-Amylase zeigt überraschenderweise hohe Leistungsvorteile sowohl in Textilwaschmitteln als auch in Reinigungsmitteln. Dadurch lassen sich die erfindungsgemäßen Mittel nicht nur bei höheren, sondern auch schon bei niedrigeren Temperaturen mit hervorragenden Leistungsvorteilen einsetzen. Diese Vorteile werden auch in kurzen Reinigungsgängen und vor allem auch beim Einsatz in Kurzwaschprogrammen deutlich. Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, dass diese entsprechenden verbesserten Leistungen auch und insbesondere in Gegenwart denaturierender und oxidierender Agentien erzielt werden.

[0033] Bevor auf weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsrelevanten α-Amylasen und anschließend auf bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel eingegangen wird, soll zunächst der Begriff eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels erläutert werden.

[0034] Ein wichtiges Einsatzgebiet für Amylasen ist das als aktive Komponenten in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Reinigung von Textilien oder von festen Oberflächen, wie beispielsweise Geschirr, Fußböden oder Arbeitsgeräten. In diesen Anwendungen dient die amylolytische Aktivität, also auch die einer erfindungsrelevanten α-Amylase dazu, kohlenhydrathaltige Verunreinigungen und insbesondere solche auf Stärkebasis hydrolytisch aufzulösen oder vom Untergrund abzulösen. Dabei können sie allein, in geeigneten Medien oder auch in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Anwendung gebracht werden. Die hierfür zu wählenden Bedingungen, wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, Redox-Verhältnisse oder mechanische Einflüsse sollten für das jeweilige Reinigungsproblem optimiert sein, also in Bezug auf die Anschmutzung und auf das Trägermaterial. So liegen übliche Anwendungstemperaturen für Wasch- oder Reinigungsmittel in Bereichen von 10°C bei manuellen Mitteln über 30°C, 40°C und 60°C bis hin zu 95° bei maschinellen Mitteln oder bei technischen Anwendungen. Da bei modernen Wasch- und Spülmaschinen die Temperatur meist stufenlos einstellbar ist, sind auch alle Zwischenstufen der Temperatur eingeschlossen. Vorzugsweise werden die Inhaltsstoffe der betreffenden Mittel aufeinander abgestimmt.

[0035] Eine erfindungsrelevante α-Amylase-Variante kann sowohl in Mitteln für Großverbraucher oder technische Anwender als auch in Produkten für den Privatverbraucher Anwendung finden, wobei alle im Stand der Technik etablierten und/oder zweckmäßigen Darreichungsformen auch Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen. Mit den erfindungsgemäßen Waschoder Reinigungsmitteln sind somit alle denkbaren Reinigungsmittelarten gemeint, sowohl Konzentrate, als auch unverdünnt anzuwendende Mittel; zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Hand-Wäsche, beziehungsweise -Reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder; für solche wird nach der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet. Jegliche Wasch- oder Reinigungsmittelart stellt eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, sofern sie um eine erfindungsgemäße Amylase bereichert ist.

[0036] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle nach demn Stand der Technik etablierten und/oder alle zweckmäßigen Darreichungsformen der erfindungsgemäßen Mittel. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Mittel, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches oder andere Formkörper, welche feste und/oder flüssige, gelöförmige bis pastöse Formulierungen enthalten können, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

[0037] Erfindungsrelevante α-Amylasen werden in erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise mit einzelnen oder mehreren der folgenden Inhaltsstoffe kombiniert: nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Builder und/oder Cobuilder, Lösungsmittel, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Soil-Release-Wirkstoffe, Farbtransfer(oder -Übertragungs) -Inhibitoren, Schauminhibitoren, Abrasivstoffe, Farbstoffe, Duftstoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, UV-Schutzmittel, Enzyme wie beispielsweise Proteasen, (gegebenenfalls andere) Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Hemicellulasen oder Oxidasen, Stabilisatoren, insbesondere Enzymstabilisatoren, und andere Komponenten, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0038] Die bevorzugte erfindungsgemäße α-Amylase-Variante weist gegenüber der α-Amylase AA560 die folgende Aminosäureänderung auf: M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T2571 / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R.

[0039] Überraschenderweise wurde gefunden, daß besonders vorteilhafte Eigenschaften der Mittel gefunden werden, wenn diese insbesondere α-Amylasen aufweisen, welche neben den erfindungsgemäßen Austauschen auch solche aufweisen, die einer oder mehrerer der Anmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2 zu entnehmen sind (siehe unten). Dies gilt insbesondere für den Fall, daß das unter die Beschreibung dieser Anmeldungen fallende Handelsprodukt Stainzyme® der Fa. Novozymes in weiteren Positionen verbessert und zusätzlich mit mindestens einem erfindungsgemäßen Austausch versehen wird. Ganz besonders bevorzugte α-Amylasen sind dabei solche, welche neben den Austauschen, die einer oder mehrerer der Anmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2 zu entnehmen sind, die folgenden erfindungsrelevanten Austausche aufweisen: M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T2571 / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R.

[0040] Dies gilt insbesondere wiederum für den Fall, dass das Handelsprodukt Stainzyme® in diesen weiteren Positionen entsprechend verbessert wurde.

[0041] Eine besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung stellen erfindungsgemäße α-Amylase-Variante-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel dar, in denen die α-Amylase-Variante durch zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber einer mit der α-Amylase AA560 homologisierbaren Ausgangs-α-Amylase gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560).

[0042] Änderungen der Aminosäuresequenz einer α-Amylase in einer oder mehreren dieser Positionen (und ergänzend dazu jeweils eine Reihe von möglichen dort einzuführenden Aminosäuren) werden insbesondere in den einleitend diskutierten Anmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2 offenbart. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist jede einzelne der dort beschriebenen Punktmutationen eine für ein erfindungsgemäßes Mittel in Erwägung gezogene Amylase geeignet. Entsprechend bevorzugt sind somit solche erfindungsrelevanten Amylasen, die zusätzlich eine oder zunehmend bevorzugt mehrere Modifikationen in einer beziehungsweise mehreren dieser Positionen aufweisen. Ein im Stand der Technik offenbartes Molekül, das Handelsprodukt Stainzyme (siehe oben), weist Modifikationen in allen diesen Positionen auf. Es ist am meisten bevorzugt von solch einem Molekül auszugehen, um zusätzlich Austausche in den hier erfindungsrelevanten Positionen vorzunehmen.

[0043] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei die α-Amylase-Variante folgende zusätzliche Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560). In dieser weiteren, bevorzugten Auswahl gegenüber den vorherigen Erfindungsaspekten werden präzise die Aminosäurereste definiert, die in den erfindungsrelevanten Varianten an den zusätzlich zu verändernden Positionen eingeführt werden. Ein Beleg für die zugehörigen Vorteile kann den Beispielen zur vorliegenden Anmeldung entnommen werden.

[0044] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei die α-Amylase-Variante von der α-Amylase AA560 oder einem Derivat davon abgeleitet werden kann, und vorzugsweise von dieser selbst abgeleitet worden ist.

[0045] Denn die Versuche zur vorliegenden Anmeldung belegen die Überlegenheit dieser Ausführungsformen gegenüber anderen im Stand der Technik zum Wasch- oder Reinigungszweck etablierten Amylasen.

[0046] Zusätzlich fällt es in den Bereich der vorliegenden Anmeldung, wenn nun diese Moleküle in anderen als den als erfindungsrelevant bezeichneten Positionen weiter optimiert werden. Entsprechend dem oben Gesagten kann diese Weiterentwicklung oder Derivatisierung, das heißt Mutagenese in anderen Positionen des Moleküls erfolgen, bevor oder nachdem die erfindungsrelevanten Austausche vorgenommen worden sind. Denn entscheidend ist das letztlich im Mittel eingesetzte Enzym.

[0047] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei die genannte α-Amylase-Variante in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Amylase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,000008 bis 0,072 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,001 bis 0,072 Gew.-% und für Textilwaschmittel 0,0009 bis 0,04 Gew.-% umfaßt.

[0048] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, welche erfindungsrelevante Amylasen enthalten, besteht darin, dass die erfindungsrelevanten Amlyasen niedriger dosiert werden können als die bisher bekannten Amylasen des Standes der Technik und trotzdem die gleiche oder sogar noch bessere Wasch- oder Reinigungsleistungen im Vergleich zu Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche herkömmliche Amylasen enthalten, erzielt werden.

[0049] Je nach avisiertem Reinigungsproblem und -Erfolg ist also die betreffende Dosierung vorzunehmen. Hierbei wird letztlich nicht auf die bloße Konzentration an Enzymprotein in dem betreffenden Mittel sondern auf die enzymatische Aktivität abgestellt. Denn jede Enzympräparation weist auch Begleitstoffe, etwa aus der fermentativen Herstellung oder der Konfektionierung oder einen Anteil an inaktivem und nur theoretisch erfindungsrelevantem Enzym auf. Der hier angegebene Wert stellt einen Erfahrungswert dar, der auf den im Stand der Technik üblichen Granulierungsmethoden beruht, beispielsweise auf den in WO 92/11347 A2, WO 97/40128 A1 und WO 98/26037 A2 beschriebenen. Bei signifikant schonenderen Methoden und/oder mit steigenden Konzentrationen an Enzymstabilisatoren kann die Konzentration an Enzymprotein auch eher geringer gehalten werden.

[0050] Des weiteren muß auf den beabsichtigten Reinigungsvorgang abgestellt werden. So kann man davon ausgehen, daß maschinelle Textilwaschmittel in Konzentrationen von 50 bis 200 g in 50 bis 100 l Waschflotte eingesetzt werden. Für derzeit übliche maschinelle Geschirrspülmittel und -Verfahren sind 20 bis 40 g auf 8 bis 20 l Waschflotte zu veranschlagen. Bei anderen Werten, etwa bei Rezepturen für Länder, in denen mit anderen Wassermengen gewaschen wird, müssen auch die Enzymkonzentrationen in den Mitteln entsprechend angepaßt werden.

[0051] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol

eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um schwachschäumende Tenside. Insbesondere sind 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 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0052] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0053] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20}-Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20}-Alkylphenolen oder C_{16-20}-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20}-Alkohol), vorzugsweise einem C_{18}-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0054] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0055] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) 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, ist/sind besonders bevorzugt.

[0056] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperaturwachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

[0057] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

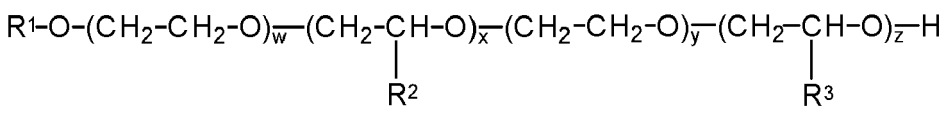
[0058] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- beziehungsweise Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel 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.

[0059] Bevorzugt einzusetzende Tenside 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.

[0060] 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, enthält.

[0061] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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. Hier sind nichionische Tenside der

allgemeinen Formel



bevorzugt, 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 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen. Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste 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. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0062] 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^2 beziehungsweise R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ beziehungsweise $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 beziehungsweise R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0063] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15}-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0064] Tenside der allgemeinen Formel R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A''O)_y$-$(A'''O)_x$-R^2, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten C_{2-40}-Alkyl- oder-Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0065] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R^1, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0066] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0067] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- beziehungsweise mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0068] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, 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-, isoPropyl, 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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jR^2$ 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.

[0069] 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 aneinandergefügt 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.

[0070] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ 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.

[0071] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside 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 Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0072] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können. Werden Aniontenside als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt, so beträgt ihr Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine Aniontenside enthalten, werden insbesondere bevorzugt.

[0073] Auch aus der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE 102004020430.6 gehen Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel hervor, die (a) ein oder mehrere nichtionische Tenside mit folgender allgemeinen Formel enthalten:

$$R^1\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_w\text{-}(CH_2\text{-}CH(R^2)\text{-}O)_x\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_y\text{-}(CH_2\text{-}CH(R^3)\text{-}O)_z\text{-}H,$$

in der R^1 für einen $C_{6\text{-}24}$-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:

$$R^1\text{-}CH(OH)CH_2O\text{-}(AO)_w\text{-}(A'O)_x(A''O)_y(A'''O)_z\text{-}R^2$$

und mindestens einem nichtionischen Tensid G der allgemeinen Formel:

$$R^1\text{-}O\text{-}(AO)_w(A'O)_x\text{-}(A''O)_y\text{-}(A'''O)_z\text{-}R^2\ ,$$

in denen R^1 für einen $C_{6\text{-}24}$-Alkyl- oder-Alkenylrest, R^2 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoftatomen, 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 als Komponente (b) eine spezielle α-Amylase-Variante.

[0074] All die in dieser Anmeldung aufgeführten einzelnen Tenside sind insbesondere in maschinellen Geschirrspülmitteln mit α-Amylasen kombinierbar, die der vorliegenden Erfindung entsprechen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass besonders vorteilhafte Eigenschaften der Mittel gefunden werden, wenn diese neben den aufgeführten Tensiden insbesondere die oben beschriebenen bevorzugten α-Amylasen aufweisen. So enthalten besonders bevorzugte

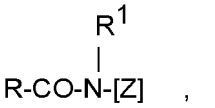
Mittel die Tenside der oben beschriebenen Art gemäß der deutschen Patentanmeldung 102004020430.6 in Kombination mit einer erfindungsrelevanten α-Amylase und gegebenenfalls einer speziellen α-Amylase-Variante, wie sie in der genannten Patentanmeldung offenbart ist.

[0075] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhafterweise eingesetzt werden können, bilden die Alkylglycoside und Alkylpolyglycoside (APG) der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose steht. Der Glycosylierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 10, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0076] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

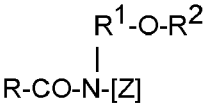
[0077] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Der Anteil dieser nichtionischen Tenside liegt vorzugsweise nicht über dem der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere bei nicht mehr als der Hälfte davon.

[0078] 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.

[0079] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4}-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.

[0080] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0081] 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 Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0082] 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.

[0083] 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 sind geeignete Aniontenside.

[0084] 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 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen bis 5 Gew.-%, üblicherweise von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

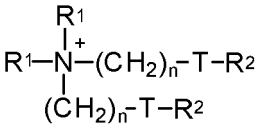
[0085] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen 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 eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0086] 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.

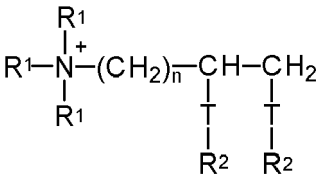
[0087] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0088] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

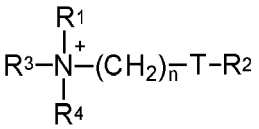
[0089] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



,



und



,

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}-Alkyloder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n$-T-R^2; $R^4 = R^1$ oder R^2oder $(CH_2)_n$-T-R^2; T = $-CH_2-$, -O-CO- oder-CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0090] Kationische und/oder amphotere Tenside können sowohl in Wasch- wie auch in Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Beispielsweise beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden in maschinellen Geschirrspülmitteln bis zu 10 Gew.-%. Vorteilhafte Ausführungsformen weisen dabei weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% an kationischen und/oder amphoteren Tensiden auf. Maschinelle Geschirrspülmittel müssen allerdings keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden sogar besonders bevorzugt.

[0091] Die Tenside können in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln insgesamt in einer Menge von vorzugsweise 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten sein, wobei Tensidgehalte von mindestens 8 Gew.-%, insbesondere in Waschmitteln, besonders bevorzugt sind.

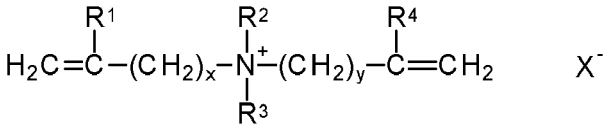
[0092] Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorteilhafterweise Polymere. Dazu zählen insbesondere für maschinelle Geschirrspülmittel wasch- oder reinigungsaktive Polymere, beispielsweise Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0093] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

[0094] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen beziehungsweise Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0095] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substitutierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1, R^2, R^3, R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

[0096] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



,

bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

[0097] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$,

und -$(CH_2CH_2-O)_nH$.

[0098] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel

$$H_2C=C\ H\text{-}(C\ H_2)\text{-}N^+(C\ H_3)_2\text{-}(C\ H_2)\text{-}C\ H=C\ H_2 \qquad X^-$$

werden im Falle von X^-= Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel

$$R^1HC=CR^2\text{-}C(O)\text{-}NH\text{-}(CH_2)_x\text{-}N^+R^3R^4R^5 \qquad X^-$$

in der R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus -CH_3, -CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_3, -$CH(CH_3)$-CH_3, -CH_2-OH, -CH_2-CH_2-OH, -CH(OH)-CH_3, -CH_2-CH_2-CH_2-OH, -CH_2-CH(OH)-CH_3, -CH(OH)-CH_2-CH_3, und -$(CH_2CH_2-O)_nH$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0099] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationsche Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2, R^3, R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}C(O)\text{-}NH\text{-}(CH_2)_x\text{-}N^+(CH_3)_3 \qquad X^-$$

werden im Falle von X^-= Chlorid auch als MAPTAC (Methyacrylamidopropyl-trimethylammoniumChlorid) bezeichnet.

[0100] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0101] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen beziehungsweise Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinylessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0102] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/ Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/ Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/ Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0103] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0104] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen. Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Meth-acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl-(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze. Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/ Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl-(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0105] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei unter anderem die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oderwasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere; die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C; die Cogranulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0106] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0107] Erfindungsgemäße Mittel können Bleichmittel enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxopyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxohydrat Percarbamid, das durch die Formel $H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 \cdot H_2O_2$ beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. 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 die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-α-Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycapronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyldi(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0108] Besonders vorteilhaft wird Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt vorzugsweise Natriumpercarbonat.

[0109] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische 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.

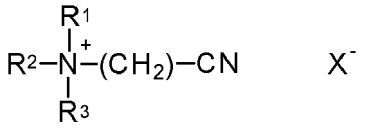
[0110] Der Gehalt der Mittel an Bleichmittel kann 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% betragen. Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,3 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 8 Gew.-%, beispielsweise 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb von 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 1,0 Gew.-% auf.

[0111] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine gute Bleichwirkung zu erreichen, können die Mittel auch Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-beziehungsweise iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenyla-

cetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin beziehungsweise Gluconolacton, Triazol beziehungsweise Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, zum Beispiel N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- beziehungsweise iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA).

[0112] Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten sein.

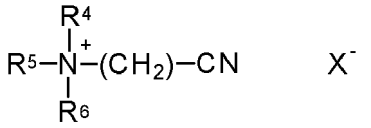
[0113] Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



,

in der R^1 für-H, $-CH_3$, einen C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, $-NH_2$, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24}-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2-CN$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, $-(CH_2CH_2-O)_nH$ mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

[0114] Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



,

in der R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^- besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2$-CN X^-, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

[0115] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. 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-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet.

[0116] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen

Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAC)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = $OC(O)CH_3$).

[0117] Bleichkatalysatoren können 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 Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt werden. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0118] Erfindungsgemäße Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder (Gerüststoffe), insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder oder auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe.

[0119] Zu nennen sind hier kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1}{\cdot}_yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,6 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4,0 und y eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise 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.

[0120] Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1}{\cdot}\ y\ H_2O$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45}{\cdot}\ x\ H_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29}{\cdot}x\ H_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17}{\cdot}\ x\ H_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9{\cdot}x\ H_2O$, Makatit).

[0121] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1}{\cdot}y\ H_2O$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5{\cdot}y\ H_2O$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α-$Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β -$Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5{\cdot}\ H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_{5\cdot3}\ 3H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 (t-$Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O5$), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-$Na_2Si_2O_5$) bevorzugt.

[0122] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $NaMSi_xO_{2x+1}{\cdot}\ y\ H_2O$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

[0123] Von Vorteil kann es auch sein, chemische Modifikationen der Schichtsilikate einzusetzen. So kann beispielsweise die Alkalität der Schichtsilikate geeignet beeinflußt werden. Mit Phosphat beziehungsweise mit Carbonat dotierte Schichtsilikate weisen im Vergleich zu dem δ-NatriumdiSilikat veränderte Kristallmorphologien auf, lösen sich schneller und zeigen im Vergleich zu δ-NatriumdiSilikat ein erhöhtes Calciumbindevermögen. Besonders zu nennen sind Schichtsilikate der allgemeinen Summenformel $x\ Na_2O \bullet y\ SiO_2 \bullet zP_2O_5$, in der das Verhältnis x zu y einer Zahl 0,35 bis 0,6, das Verhältnis x zu z einer Zahl von 1,75 bis 1200 und das Verhältnis y zu z einer Zahl von 4 bis 2800 entsprechen. Die Löslichkeit der Schichtsilikate kann auch erhöht werden, indem besonders feinteilige Schichtsilikate eingesetzt werden. Auch Compounds aus den kristallinen Schichtsilikaten mit anderen Inhaltsstoffen können eingesetzt werden. Dabei sind insbesondere Compounds mit Cellulosederivaten, die Vorteile in der desintegrierenden Wirkung aufweisen und insbesondere in Waschmitteltabletten eingesetzt werden, sowie Compounds mit Polycarboxylaten, zum Beispiel Citronensäure, beziehungsweise polymeren Polycarboxylaten, zum Beispiel Copolymeren der Acrylsäure, zu nennen.

[0124] 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 Gradeinheiten 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, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0125] Ein gegebenenfalls einsetzbarer, feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND

AX® vertrieben wird und durch die Formel

$$nNa_2O\ (1\text{-}n)K_2O\ Al_2O_3\ (2\ -\ 2{,}5)SiO_2\ (3{,}5\ -\ 5{,}5)\ H_2O$$

beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0126] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

[0127] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- beziehungsweise Pentakaliumtriphosphat (Natrium- beziehungsweise Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0128] 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 vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen beziehungsweise Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0129] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4, existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm^{-3}). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4, ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(KPO_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

[0130] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4, ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm^{-3}, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0131] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 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), K_3PO_4, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt von 1340° 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.

[0132] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200°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), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0133] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 beziehungsweise des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- beziehungsweise Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- beziehungsweise 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.

[0134] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]$_n$-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° 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 Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5, 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- oder 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:

$$(NaPO_3)_3 + 2\ KOH \rightarrow Na_3K_2P_3O_{10} + H_2O$$

[0135] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen 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.

[0136] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatriumbeziehungsweise Pentakaliumtriphosphat (Natrium- beziehungsweise Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0137] Viele bekannte Alkaliträger können ebenfalls als Gerüststoffe dienen. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonate, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist insbesondere im Hinblick auf maschinelle Geschirrspülmittel ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Weitere bevorzugte Buildersysteme, die insbesondere in Textilwaschmitteln eingesetzt werden, enthalten Zeolithe und Carbonate sowie optinale zusätzlich organische Buildersubstanzen. Andere vorteilhafte Buildersysteme enthalten weder Phosphate noch Zeolithe, können aber verschiedene Carbonate, gegebenenfalls in Kombination mit Silikaten, insbesondere auch in Kombination mit den oben beschriebenen kristallinen Schichtsilikaten und in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform auch in Kombination mit organischen Buildersubstanzen aufweisen.

[0138] Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln werden die Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0139] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

[0140] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln insbesondere Polycarboxylate oder Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale, gegebenenfalls oxidierte Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0141] 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 vermeiden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0142] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Sie besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln, sofern nicht der sich durch die Mischung der übrigen Komponenten ergebende pH-Wert gewünscht ist. Insbesondere sind hierbei system- unbd umweltverträgliche Säuren wie Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide können als pH-Regulatoren dienen. Derartige Regulatoren sind in den erfindungemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0143] 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.

[0144] 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.

[0145] 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 kurzkettigen 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.

[0146] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere 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.

[0147] Die (co-) polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässerige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten kann von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, betragen.

[0148] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0149] 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. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0150] Als Enthärterwirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

[0151] Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

[0152] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel

$$R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$$

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 oder für -COOH oder -$COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0153] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende 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.

[0154] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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 oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter 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 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0155] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0156] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0157] Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogene oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ und Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$.

[0158] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$,
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, einoder 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, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,
ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$,
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, einoder 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, geradkettigter 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 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$,
und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

[0159] Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehreren ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure,
ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln:

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$

$HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

in der 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 $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$
iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

[0160] Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0161] So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel

$$-[CH_2-CHCOOH]_m-[CH_2-CHC(O)-Y-SO_3H]_p-$$

enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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.

[0162] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel

$$-[CH_2-C(CH_3)COOH]_m-[CH_2-CHC(O)-Y-SO_3H]_p- ,$$

[0163] in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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.

[0164] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel

$$-[CH_2-CHCOOH]_m-[CH_2-C(CH_3)C(O)-Y-SO_3H]_p-$$

[0165] enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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, besonders bevorzugt sind, ebenso bevorzugt wie Copolymere, die Struktureinheiten der Formel

$$-[CH_2-C(CH_3)COOH]_m-[CH_2-C(CH_3)C(O)-Y-SO_3H]_p-$$

enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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.

[0166] 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 Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel

$$-[HOOCCH-CHCOOH]_m-[CH_2-CHC(O)-Y-SO_3H]_p$$

enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Koh-

lenwasserstoffresten 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. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die Struktureinheiten der Formel

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p\text{-}$$

enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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.
Zusammenfassend sind erfindungsgemäß solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\ [CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p$$

enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen 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.

[0167] 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. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0168] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) beziehungsweise ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0169] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0170] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 mol^{-1}, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $gmol^{-1}$ aufweisen.

[0171] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren beziehungsweise deren Salze und Derivate.

[0172] 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.

[0173] 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 ist, welche ein DE von 100 besitzt. 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.

[0174] 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. Besonders bevorzugte organische Builder für erfindungsgemäße Mittel sind oxidierte Stärken, beziehungsweise deren bekannte Derivate.

[0175] 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 silikathaltigen Formulierungen zwischen 3 und 15 Gew.-%.

[0176] Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Methylglycindiessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure, wobei der Gewichtsanteil der Methylglycindiessigsäure oder des Salzes der Methylglycindiessigsäure vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-% beträgt.

[0177] 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.

[0178] Eine weitere häufig in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesezte Substanzklasse 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. 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, zum Beispiel 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.

[0179] Darüberhinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalüonen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0180] Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-% enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-% enthalten. Erfindungsgemäße Waschmittel weisen Buildergehalte von insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur maschinellen Reinigung von Geschirr, beträgt der Gehalt an Buildersubstanzen insbesondere 5 Gew.-% bis 88 Gew.-%, wobei in derartigen Mitteln vorzugsweise keine wasserunlöslichen Buildermaterialien eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0181] Ein erfindungsgemäßes Mittel kann außerdem einen Farbübertragungsinhibitor, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist, enthalten. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinyloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich obengenannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt. Vorzugsweise sind Farbstoffübertragungsinhibitoren in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

[0182] Lösungsmittel, die in den flüssigen bis gelförmigen oder pastösen Zusammensetzungen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, hierunter beispielsweise in flüssigen oder gelförmigen oder pastösen Textilwaschmitteln, flüssigen oder gelförmigen maschinellen Geschirrspülmitteln, flüssigen oder gelförmigen manuellen Geschirrspülmitteln 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, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyloder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether. Auch Mischungen dieser Lösungsmittel sind möglich.

[0183] Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen flüssigen bis gelförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt aber unter 15 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 10 Gew.-% eingesetzt werden.

[0184] Zur Einstellung der Viskosität können erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein oder mehrere Verdicker, beziehungsweise Verdickungssysteme zugesetzt werden. Diese hochmolekularen Stoffe, die auch Quell(ungs)mittel genannt werden, saugen meist die Flüssigkeiten auf und quellen dabei auf, um schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen überzugehen.

[0185] Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuern und Bentonite. Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere. Solche aus der Natur stammenden Polymere sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe, die als Verdicker verwendet werden, stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen. Beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether,

[0186] Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt. Vollsynthetische Verdicker sind Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0187] Die Verdicker können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

[0188] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann gegebenenfalls als weitere übliche Inhaltsstoffe Sequestrierungsmittel, Elektrolyte und weitere Hilfsstoffe enthalten.

[0189] Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'- disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0190] Vergrauungsinhibitoren (Antiredepositionsmittel) haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0191] Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Solche sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise Benzotriazole, Eisen(III)-chlorid oder $CoSO_4$. Wie bekannt ist, sind für die gemeinsame Verwendung mit Enzymen besonders geeignete Silberkorrosionsinhibitoren Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder-komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen. Beispiele für derartige Verbindungen sind $MnSO_4$, V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $Co(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_3$, sowie deren Gemische.

[0192] Soil-Release-Wirkstoffe oder Soil-Repellents sind zumeist Polymere, die bei der Verwendung in einem Waschmittel der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und/oder das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Ein vergleichbarer Effekt kann auch bei deren Einsatz in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen beobachtet werden.

[0193] Besonders wirksame und seit langer Zeit bekannte Soil-Release-Wirkstoffe sind Copolyester mit Dicarbonsäure-, Alkylenglykol- und Polyalkylenglykoleinheiten. Beispiele dafür sind Copolymere oder Mischpolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenglykol und saure Mittel, die unter anderem ein Copolymer aus einer dibasigen Car-

bonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat sind ebenfalls vorteilhaft einsetzbar, sowie Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen. Ferner sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmitel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, und Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthalten. Ferner sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, und zumindest anteilig durch C_{1-4}-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten. Man kennt auch sulfoethylendgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester und durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellte Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C_{2-4}-Glykol-Einheiten. Des weiteren sind saure, aromatische schmutzablösevermögende Polyester und nicht polymere soil-repellent-Wirkstoffe für Materialien aus Baumwolle mit mehreren funktionellen Einheiten bekannt: Eine erste Einheit, die beispielsweise kationisch sein kann, ist zur Adsorption auf die Baumwolloberfläche durch elektrostatische Wechselwirkung befähigt, und eine zweite Einheit, die hydrophob ausgebildet ist, ist verantwortlich für das Verbleiben des Wirkstoffs an der Wasser/ Baumwolle-Grenzfläche.

[0194] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

[0195] Insbesondere in Textilwaschmitteln können auch weichmachende Inhaltsstoffe enthalten sein. Geeignete Textilweichmacher sind beispielsweise Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, zum Beispiel solche der allgemeinen Formeln

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_xAl_{4-x})O_{20}$ Montmorrilonit

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(M9_{6-z}Li_z)O_{20}$ Hectorit

$(OH)_4Si_{8-y}Al_y(Mg_{6-z}Al_z)O_{20}$ Saponit

mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na^+ und Ca^{++} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand beziehungsweise von der Art der Bearbeitung abhängig. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0196] Beim Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche, beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0197] Ebenso sind Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die ein Copolymer aus (i) ungesättigten Carbonsäuren, (ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und (iii) optional weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren erfindungsrelevante α-Amylase-Varianten enthalten, insbesondere wenn sie neben den erfindungsrelevanten Austauschen solche aufweisen, die einer oder mehrerer der Anmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2 zu entnehmen sind. Dies gilt insbesondere für den Fall, daß das unter diese Anmeldungen fallende Handelsprodukt Stainzyme® der Fa. Novozymes in weiteren Positionen verbessert und zusätzlich mit mindestens einem erfindungsgemäßen Autausch versehen wird. Denn prinzipiell muß von einer additiven Wirkung der verschiedenen Modifikationen ausgegangen werden.

[0198] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0199] Farb- und Duftstoffe werden Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der

Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

[0200] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms beziehungsweise Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- beziehungsweise Mittelnote" (middle note beziehungsweise body) sowie "Basisnote" (end note beziehungsweise dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms beziehungsweise Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, das heißt haftfesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" beziehungsweise "haftfeste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

[0201] 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, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. 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, α-

[0202] Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, 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, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Üblicherweise liegt der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

[0203] Die Duftstoffe können direkt in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf dem Reinigungsgut verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft, insbesondere von behandelten Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Ein weiter bevorzugter Träger für Duftstoffe ist der beschriebene Zeolith X, der anstelle von oder in Mischung mit Tensiden auch Duftstoffe aufnehmen kann. Bevorzugt sind daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die den beschriebenen Zeolith X und Duftstoffe, die vorzugsweise zumindest teilweise an dem Zeolithen absorbiert sind, enthalten.

[0204] 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 Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0205] Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber Oxidation aufweisen. Im Allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

[0206] Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozess oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, zum Beispiel anionische Nitrosofarbstoffe.

[0207] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können Wasch- oder Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakterio-

statika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren beziehungsweise deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

[0208] Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyldi-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-phenyldiguanido-N_5,N_5')-hexan-tetrahydochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-phenyl-N_1,N_1-methyldiguanido-N_5,N_5')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-o-chlorophenyldiguanido- N_5,N_5')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-2,6-dichlorophenyldiguanido-N_5,N_5')hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N_1,N_1'-beta-(p-methoxyphenyl) diguanido-N_5,N_5']-hexane-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N,'-alpha-methyl-.beta.-phenyldiguanido-N_5,N_5')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-p-nitrophenyldiguanido-N_5,N_5')hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N_1,N_1'-phenyldiguanido-N_5,N_5')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N_1,N_1'-p-chlorophenyldiguanido-N_5,N_5')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-2,4-dichlorophenyldiguanido-N_5,N_5')hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-p-methylphenyldiguanido-N_5,N_5')hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-2,4,5-trichlorophenyldiguanido-N_5,N_5')hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N_1,N_1'-alpha-(p-chlorophenyl) ethyldiguanido-N_5,N_5'] hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N_1,N_1'-p-chlorophenyldiguanido-N_5,N_5')m-xylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N_1,N_1'-p-chlorophenyldiguanido-N_5,N_5') dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N_1,N_1'-phenyldiguanido- N_5,N_5')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N_1,N_1'-phenyldiguanido- N_5,N_5') dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-o-chiorophenyldiguanido- N_5,N_5') hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N_1,N_1'-o-chlorophenyldiguanido- N_5,N_5') hexan-tetrahydrochlorid, Ethylen-bis-(1-tolyl biguanid), Ethylen-bis-(p-tolyl biguanide), Ethylen-bis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(phenylbiguanid), Ethylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylen-bis (o-diphenylbiguanid), Ethylen-bis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-(phenylbiguanid), Trimethylen bis (o-tolylbiguanid), N-Butyltrimethyle- bis-(phenyl biguanide) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silikate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorphosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylol- und Kresolderivate, wie p-Chlormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (zum Beispiel aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

[0209] Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)\ N^+\ X^-$ auf, in der R^1 bis R^4 gleiche oder verschiedene C_1-C_{22}-Alkylreste, C_7-C_{28}-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, zum Beispiel eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere12 bis 16, C-Atomen auf.

[0210] QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie zum Beispiel Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen

mit zwei langen Resten und einer MethylGruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

[0211] Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C12-alkyl-ammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammonium-bromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pheno-xy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchloric, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8-C_{18}-Alkylresten, insbesondere C_{12}-C_{14}-Aklyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

[0212] Benzalkoniumhalogenide und/oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat® ex Lonza, Marquat® ex Mason, Variquat® ex Witco/ Sherex und Hyamine® ex Lonza, sowie Bardac® ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide® und Dowicil® ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine® 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine® 10X ex Rohm & Haas, Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs.

[0213] Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

[0214] Die Mittel können UV-Absorbenzien (UV-Absorber) enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, zum Beispiel Wärme wieder abzugeben.

[0215] Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate, gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung), Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen: 3-Benzylidencampher beziehungsweise 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, zum Beispiel 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylben-zylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie zum Beispiel 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie zum Beispiel 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl) propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie zum Beispiel 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0216] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide beziehungsweise Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silikate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form

besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, das heißt hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind ummantelte Titandioxide, wie zum Beispiel Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck; als hydrophobe Coatingmittel kommen dafür bevorzugt Silicone und besonders bevorzugt Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

[0217] Die UV-Absorbenzien werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

[0218] Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung neben den erfindungsgemäßen α-Amylase-Varianten weitere Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, weitere Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen wie Peroxidasen und/oder Perhydrolasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinolyl-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

[0219] 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® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 (WO 91/02792 A1) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® 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.

[0220] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® 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.

[0221] Beispiele für erfindungsgemäß zusätzlich einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus B. amyloliquefaciens oder aus B. stearothermophilus sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus B. licheniformis ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl®, und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α-Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl®, und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α-Amylase von B. amyloliquefaciens wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α-Amylase aus B. stearothermophilus unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0222] Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 A2 offenbarte α-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 α-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 oder Punktmutationen davon. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α-Amylase aus Aspergillus niger und A. oryzae geeignet. Weitere einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme®, letztere ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0223] Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden 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®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® 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®,

Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® 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® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0224] Erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts.

[0225] Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus H. insolens DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft® und Renozyme®. Letzteres basiert auf der Anmeldung WO 96/29397 A1. Leistungsverbesserte Cellulase-Varianten gehen beispielsweise aus der Anmeldung WO 98/12307 A1 hervor. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 A1 offenbarten Cellulasen einsetzbar; beispielsweise die darin offenbarte 20 kD-EG aus Melanocarpus, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen aus Bacillus sp. CBS 670.93 und CBS 669.93 werden in WO 96/34092 A2 offenbart, wobei die aus Bacillus sp. CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra.

[0226] 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 β-Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec® B1 L von der Firma AB Enzymes, unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA, und unter dem Namen Purabrite® von der Firma Genencor Int., Inc., Palo Alto, CA, USA, erhältlich. Eine geeignete β-Glucanase aus einem B. alcalophilus geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 A1 hervor. Die aus B. subtilis gewonnene β-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

[0227] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Wasch- oder 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® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse sei auf die Anmeldung WO 98/45398 A1 verwiesen. Insbesondere für solch ein System brauchbare Cholinoxidasen offenbart beispielsweise WO 2004/058955 A2. Modifizierte Proteasen mit ausgeprägter, an dieser Stelle ebenfalls vorteilhaft einsetzbarer Perhydrolaseaktivität, insbesondere zum Erzielen einer milden Bleiche in Textilwaschmitteln gehen aus der Anmeldung WO 2004/058961 A1 hervor. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung PCT/EP2005/006178. Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Perhydrolasen offenbart auch WO 2005/056782 A2. 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).

[0228] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere derartige Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche außer den erfindungsrelevanten Amylasen auch ein enzymatisches Bleichsystem gemäß der nicht vorveröffentlichten internationalen Patentanmeldung PCT/EP2005/006178 enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen somit erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel dar, welche zusätzlich ein enzymatisches Bleichsystem, enthaltend mindestens eine Oxidase und mindestens eine Perhydrolase enthalten. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung stellen dabei erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel dar, welche mindestens eine Oxidase und mindestens eine Perhydrolase aufweisen, wobei die Oxidase ausgewählt ist unter

a) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 76,5%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,

b) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in SEQ ID NO. 4 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 89%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,

c) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in SEQ ID NO. 6 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 83,8%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt,

d) Cholinoxidasen, deren Aminosäuresequenz mit der in SEQ ID NO. 28 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 76,4%, zunehmend bevorzugt zu mindestens 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt, und

e) Cholinoxidasen gemäß a), b), c) oder d), die durch ein- oder mehrfachen konservativen Aminosäurenaustausch aus einer Cholinoxidase gemäß a) bis d) oder durch Derivatisierung, Fragmentierung, Deletionsmutation oder Insertionsmutation einer Cholinoxidase gemäß a) bis d) erhältlich sind.

und/oder die Perhydrolase ausgewählt ist unter

f) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 11, 15, 21, 38, 50, 54, 58, 77, 83, 89, 93, 96, 107, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 154, 155, 160, 161, 171, 179, 180, 181, 194, 205, 208, 213, 216, 217, 238, 239, 251, 253, 257, 261,

g) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 11, 58, 77, 89, 96, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 161, 208, 216, 217, 238,

h) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere Aminosäureaustausche an den Sequenzpositionen trägt, die ausgewählt sind unter 58, 89, 96, 117, 216, 217,

i) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz der in SEQ ID NO. 26 angegebenen Aminosäuresequenz entspricht, jedoch einen oder mehrere der Aminosäureaustausche T58A oder T58Q, L89S, N96D, G117D, L216W und N217D aufweist,

j) Perhydrolasen, deren Aminosäuresequenz mit einer der in den SEQ ID NO. 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 oder 24 angegebenen Aminosäuresequenzen zunehmend bevorzugt zu jeweils mindestens 70%, 72,5%, 75%, 77,5%, 80%, 82,5%, 85%, 87,5%, 90%, 92,5%, 95%, 97,5% und ganz besonders bevorzugt zu 100% übereinstimmt.

Zur Offenbarung der oben angegebenen Sequenzen der Perhydrolasen wird auf die Offenbarung in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP2005/006178 verwiesen.

[0229] 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 durch filamentöse Fungi.

[0230] 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.

[0231] 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 versetzt.

[0232] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft-und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0233] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0234] 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.

[0235] 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 Ovomucoid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0236] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12}, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

[0237] 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.

[0238] 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.

[0239] 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.

[0240] Besonders bevorzugt werden Kombinatonen 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 Polyaminoverbindungen 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.

[0241] Erfindungsgemäße Mittel sind in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, daß sie, beispielsweise um die enthaltenen Wirkstoffe zeitlich oder räumlich voneinander getrennt freizusetzen, aus mehr als einer Phase bestehen. Dabei kann es sich um Phasen in verschiedenen, aber auch um Phasen in denselben Aggregatzuständen handeln.

[0242] Erfindungsgemäße Mittel, die aus mehr als einer festen Komponente zusammengesetzt sind, können auf einfache Weise dadurch hergestellt werden, daß verschiedene feste Komponenten, insbesondere Pulver, Granulate oder Extrudate mit verschiedenen Inhaltsstoffen und/oder unterschiedlichem Freisetzungsverhalten in insgesamt loser Form miteinander vermischt werden. Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel aus einer oder mehreren Phasen kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation erfolgen, wobei die Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l sind verschiedene Herstellungsverfahren aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise handelt es sich dabei um Verfahren, welche mindestens einen Granulationsschritt und/oder mindestens einen Extrusionsschritt umfassen.

[0243] Proteine können für feste Mittel beispielsweise in getrockneter, granulierter, verkapselter oder verkapselter und zusätzlich getrockneter Form eingesetzt werden. Sie können separat, das heißt als eigene Phase, oder mit anderen Bestandteilen zusammen in derselben Phase, mit oder ohne Kompaktierung zugesetzt werden. Sollen mikroverkapselte Enzyme in fester Form verarbeitet werden, so kann das Wasser mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren aus den sich aus der Aufarbeitung ergebenden wäßrigen Lösungen entfernt werden, wie Sprühtrocknung, Abzentrifugieren oder durch Umsolubilisieren. Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen haben üblicherweise eine Teilchengröße zwischen 50 und 200 μm.

[0244] Die verkapselte Form bietet sich an, um die Enzyme vor anderen Bestandteilen, wie beispielsweise Bleichmitteln, zu schützen oder um eine kontrollierte Freisetzung (controlled release) zu ermöglichen. Je nach der Größe dieser Kapseln wird nach Milli-, Mikro- und Nanokapseln unterschieden, wobei Mikrokapseln für Enzyme besonders bevorzugt sind. Eine weitere mögliche Verkapselungsmethode besteht darin, daß die für die Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln geeigneten Enzyme, ausgehend von einer Mischung der Enzymlösung mit einer Lösung oder Suspension von Stärke oder einem Stärkederivat, in Stärke, beziehungsweise dem Stärkederivat verkapselt werden.

[0245] Es können auch mindestens zwei feste Phasen miteinander verbunden vorliegen. So besteht eine Möglichkeit, ein festes erfindungsgemäßes Mittel zur Verfügung zu stellen, in dem Verpressen oder Kompaktieren zu Tabletten. Solche Tabletten können ein- oder mehrphasig sein. Damit bietet auch diese Darreichungsform die Möglichkeit, ein festes erfindungsgemäßes Mittel mit zwei festen Phasen vorzulegen. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig sein können und/oder aus einer mehreren Schichten bestehen können, werden vorzugsweise alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN/cm^2, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN/cm^2 verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN/cm^2, insbesondere bei 10 bis 15 kN/cm^2 durchgeführt. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind.

[0246] Besonders vorteilhaft ist es, wenn in mehrphasigen Mitteln wenigstens eine der Phasen ein Amylase-sensitives Material, insbesondere Stärke enthält oder von diesem zumindest teilweise umgeben oder beschichtet ist. Auf diese Weise wird diese Phase mechanisch stabilisiert und/oder gegen Einflüsse von außen geschützt und gleichzeitig über eine in der Waschflotte wirksame Amylase angegriffen, so daß die Freisetzung der Inhaltsstoffe erleichtert wird.

[0247] Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt flüssig, gelförmig oder pastös vorliegen. Die enthaltenen Proteine, vorzugsweise ein erfindungsgemäßes Protein, werden solchen Mitteln bevorzugt ausgehend von einer nach dem Stand der Technik durchgeführten Proteingewinnung und Präparation in konzentrierter wäßriger oder nichtwäßriger Lösung, beispielsweise in flüssiger Form, etwa als Lösung, Suspension oder Emulsion, aber auch in Gelform oder verkapselt oder als getrocknetes Pulver zugesetzt. Derartige erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von Lösungen in üblichen Lösungsmitteln werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe hergestellt, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können.

[0248] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind solche flüssigen, gelförmigen oder pastösen Mittel, denen ein erfindungswesentliches Protein und/oder eines der anderen enthaltenen Proteine und/oder einer der anderen enthaltenene Inhaltsstoffe verkapselt, vorzugsweise in Form von Mikrokapseln zugesetzt worden ist. Besonders bevorzugt sind darunter solche mit Kapseln aus amylasesensitivem Material. Solch eine gemeinsame Verwendung von Amylase-sensitiven Materialien und dem erfindungswesentlichen amylolytischen Enzym in einem Wasch- oder Reinigungsmittel kann Synergieeffekte zeigen, etwa dergestalt daß das stärkespaltende Enzym die Spaltung der Mikrokapseln unterstützt und somit den Freisetzungsprozeß der verkapselten Inhaltsstoffe steuert, so daß deren Freisetzung nicht während der Lagerung und/oder nicht zu Beginn des Reinigungsvorgangs, sondern erst zu einem bestimmten Zeitpunkt erfolgt. Auf diesem Mechanismus können komplexe Wasch- oder Reinigungsmittelsysteme mit verschiedensten Inhaltsstoffen und verschiedensten Kapseltypen beruhen, die besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen.

[0249] Ein vergleichbarer Effekt ist dann gegeben, wenn sich die Inhaltsstoffe des Wasch- oder Reinigungsmittels auf mindestens zwei unterschiedliche Phasen verteilen, beispielsweise zwei oder mehr feste, miteinander verbundene Phasen eines tablettenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels, oder verschiedene Granulate innerhalb desselben pulverförmigen Mittels. Zwei-oder Mehrphasenreiniger sind für die Anwendung sowohl in maschinellen Geschirrspülern als auch in Waschmitteln Stand der Technik. Die Aktivität eines amylolytischen Enzyms in einer früher aktivierten Phase ist Voraussetzung für die Aktivierung einer späteren Phase, wenn diese von einer Amylase-sensitiven Hülle oder Beschichtung umgeben ist oder das Amylase-sensitive Material einen integralen Bestandteil der festen Phase darstellt, bei dessen teilweiser oder vollständiger Hydrolyse die betreffende Phase desintegriert. Der Einsatz des erfindungswesentlichen Enzyms für diesen Zweck stellt somit eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0250] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, dass die Mittel mindestens zwei feste Phasen aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Mittel mindestens zwei flüssige bis gelförmige Phasen aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Mittel mindestens eine feste und eine flüssige bis gelförmige Phase aufweisen.

[0251] Im Rahmen entsprechender Mittel können erfindungsrelevante α-Amylase-Varianten zur Aktivierung der eigenen oder anderer Phasen dienen, wenn sie allein oder zusammen mit mindestens einem anderen reinigungsaktiven oder die Reinigungswirkung unterstützenden Wirkstoff in einem aus mehr als einer Phase bestehenden Wasch- oder Reinigungsmittel bereitgestellt werden. In entsprechender Weise können sie auch dazu dienen, Inhaltsstoffe aus Kapseln

freizusetzen, wenn sie oder ein anderer Wirkstoff in einem Wasch- oder Reinigungsmittel in verkapselter Form bereitgestellt wird.

[0252] Insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel enthalten günstigerweise Glaskorrosionsinhibitoren. Diese 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 der Zinksalze sowie der Magnesium- und der Zinkkomplexe.

[0253] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt 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 unterhalb 0,01 mg/l 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.

[0254] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0255] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln 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 oxidierter 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.

[0256] Erfindungsgemäße Mittel können Korrosionsinhibitoren enthalten, welche dem Schutz des Spülgutes oder der Maschine dienen, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel 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. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole beziehungsweise ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen- und Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

[0257] 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, zum Beispiel Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol beziehungsweise Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. 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.

[0258] Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder-Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0259] Die verwendeten Metallsalze beziehungsweise Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, zum Beispiel Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie zum Beispiel Stearat.

[0260] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn (II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, sowie deren Gemische, so dass die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

[0261] Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze beziehungsweise Metallkomplexe sind vorzugsweise beschichtet, das heißt vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leicht-

löslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

[0262] Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in Reinigungsmitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel enthalten.

[0263] Falls erfindungsgemäße Mittel in Formkörper, beispielsweise Tabletten konfektioniert werden, ist es möglich, um den Zerfall dieser Formkörper zu erleichtern, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten. dadurch werden die Zerfallszeiten verkürzt.

[0264] Unter Tablettensprengmitteln beziehungsweise Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen.

[0265] Diese Stoffe 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.

[0266] Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

[0267] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel 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. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)$, auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen beziehungsweise Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0268] Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μm.

[0269] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose eingesetzt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μm kompaktierbar sind.

[0270] Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

[0271] Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. 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 Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

[0272] 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, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren beziehungsweise deren Gemische.

[0273] In Ergänzung zur bisherigen Darstellung wird nun auf besonders vorteilhafte somit entsprechend bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel eingegangen.

[0274] Überraschenderweise zeigen erfindungsgemäße Mittel, welche Antiredepositionsmittel enthalten, besonders vorteilhafte Eigenschaften. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich daher um erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, welche ein neben den erfindungsgerelevanten Amylasen auch Antiredepositionsmittel enthalten. Insbesondere zeigen Textilwaschmittel, vor allem solche für die maschinelle Textilreinigung, welche neben den erfindungsrelevanten α-Amylasen ein Antiredepositionsmittel enthalten, eine signifikant verbesserte Vergrauungsinhibierung und infolgedessen eine verbesserte Weißwaschleistung. Dies ist umso überraschender, als bislang nur Cellulasen als enzymatische Antiredepositionsmittel bekannt waren. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneten Antiredepositionsmittel sind oben bereits ausführlich beschrieben worden.

[0275] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Waschmittel, wobei es sich bei dem Antiredepositionsmittel um eine Cellulose oder ein durch Substitution und/oder Alkylierung von Hydroxylgruppen zugängliches Cellulose-Derivat, vorzugsweise um Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethyl-cellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische handelt. Insbesondere in der Kombination mit CMC konnten überraschend positive Effekte beobachtet werden, was für den Fachmann um so erstaunlicher ist, weil im Stand der Technik nur eine positive Wechselwirkung von CMC mit Cellulasen offenbart ist. Der Gehalt der Mittel an CMC ist daher ganz besonders bevorzugt.

[0276] Diese bevorzugten Textilwaschmittel können in fester oder flüssiger Form vorliegen. Besonders vorteilhafte Wirkungen werden in pulverförmigen oder granularen, oder tablettenförmigen Textilwaschmitteln erzielt. Die Schüttgewichte der pulverförmigen bis granularen Textilwaschmittel können dabei in einem breiten Rahmen, beispielsweise von 300 bis 900 g/l, variieren. Besonders bevorzugte feste erfindungsgemäße Textilwaschmittel enthalten Antiredepositionsmittel und insbesondere CMC in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-%.

[0277] Es ist allgemein bekannt, dass die Leistung von Enzymen durch Bleichmittel ungünstig beeinflusst wird. Deshalb war es um so überraschender, dass festgestellt werden konnte, dass nicht nur offensichtlich die erfindungsrelevanten Amylasen eine erhöhte Stabilität gegenüber Bleichmitteln aufweisen, sondern dass auch die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eine signifikant verbesserte Bleichleistung aufweisen. Hierbei sind sowohl Textilwaschmittel als auch Geschirrspülmittel insbesondere zu nennen. Vorteilhafterweise werden diese hervorragenden Eigenschaften der Mittel sowohl in manuellen wie auch in maschinellen Mitteln gefunden. Überraschenderweise werden diese Effekte auch sowohl in festen als auch in flüssigen Wasch-oder Reinigungsmitteln gefunden.

[0278] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft deshalb erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend zusätzlich ein Bleichmittel oder ein Bleichmittelsystem aus mehreren Komponenten.

[0279] So wurde überraschenderweise festgestellt, daß erfindungsgemäße Mittel, welche eine Kombination von erfindungsrelevanten α-Amylasen und Bleichmittel oder ein Bleichmittelsystem enthalten, signifikante Leistungsvorteile gegenüber bleichehaltigen Mitteln mit anderen herkömmlichen α-Amylasen aufweisen. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei dem Bleichmittel oder einem Bestandteil des Bleichmittelsystems um eine organische oder anorganische Perverbindung und/oder um ein oxidatives Enzym handelt.

[0280] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei dem Bleichmittel oder dem Bestandteil des Bleichmittelsystems um Percarbonat, Perborat, Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) und/oder eine Oxidase handelt, wobei im letzten Fall vorzugsweise zusätzlich ein Substrat dieser Oxidase enthalten ist.

[0281] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel Percarbonat, insbesondere eine Kombination aus Percarbonat und dem BleichaktivatorTAED. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), gegebenenfalls in Kombination mit TAED. Textilwaschmittel, welche sowohl Percarbonat als auch PAP, gegebenenfalls in Kombination mit TAED enthalten, zeigen überraschenderweise weitere Leistungsvorteile. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Mittel um feste, pulverförmige bis granulare, gegebenenfalls kompaktierte, extrudierte oder tablettierte oder auch

um flüssige bis gelförmige Textilwaschmittel. Insbesondere überraschend war dabei auch die Leistungssteigerung der erfindungsgemäßen flüssigen bis gelförmigen Textilwaschmittel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um feste, pulverförmige bis granulare, gegebenenfalls kompaktierte, extrudierte oder tablettierte oder auch um flüssige bis gelförmige maschinelle Geschirrspülmittel, welche ebenfalls überraschende Leistungsvorteile zeigen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um Mittel, welche aus mehreren Phasen, beispielsweise aus mindestens einer flüssigen Phase und mindestens einer festen Phase, bestehen, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Bleiche in der oder den festen Phasen untergebracht ist. Auch eine Trennung von Bleiche und Amylasen ist möglich, jedoch nicht in dem Maße erforderlich, wie es bei herkömmlichen Kombinationen aus Amylasen und Bleiche der Fall ist.

[0282] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen bleichehaltigen Waschmitteln um feste oder flüssige bis gelförmige Vorbehandlungsmittel, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer mit zu den Waschmitteln und insbesondere zu den Textilwaschmitteln gezählt werden. Auch Textilnachbehandlungsmittel, welche die erfindungsrelevanten Amylasen enthalten, unabhängig davon ob sie zusätzlich bleichhaltig sind oder nicht, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu den Waschmitteln und insbesondere zu den Textilwaschmitteln gerechnet.

[0283] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Mittel, welche Oxidasen, gegebenenfalls in Kombination mit einem der oben genannte ider weiter unten genannten Bleichmittel, Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Die jeweiligen Substrate für die möglichen Oxidasen sind dem Fachmann in anbetracht der natürlicherweise von diesen Enzymen katalysierten Reaktionen ersichtlich. Hinsichtlich der Perhydrolase-Aktitäten sei ebenfalls auf den veröffentlichten Stand der Technik verwiesen.

[0284] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei zusätzlich organische oder anorganische Bleichaktivatoren und/oder organische oder anorganische Bleichkatalysatoren enthalten sind. Einige bevorzugte Ausführungsformen sind hierzu bereits oben erwähnt worden.

[0285] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei den Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren um eine oder mehrere der folgenden Verbindungen handelt: Tetraacetylethylendiamin (TAED), Nonanoyloxybenzylsulfonat (NOBS), Lauryloxybenzylsulfonat (LOBS), iso-Lauryloxybenzylsulfonat (i-LOBS), Pentaacetylglucose, einen manganhaltigen Bleichkatalysator, insbesondere 5,12-diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6,6,2]hexadecan-Mangandichlorid (Mn-TACN), Cobalt-Pentamin-Komplexe, Nitrilquats, Benzoylcaprolactam (BzCL), 4-Nitrobenzoylcaprolactam, 3-Clorobenzoylcaprolactam, Benzoyloxybenzylsulfonat (BOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoyloxybenzylsulfonat (C_{10}-OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzylsulfonat (C_8-OBS), 4-[N-(Nonanoyl)aminohexanoyloxy]- benzylsulfonat-Natriumsalz (NACA-OBS), 10-Undecenoyloxybenzylsulfonat (UDOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA), perhydrolysierbare Ester, ein perhydrolytisches Enzym in Kombination mit einem durch dieses Enzym hydrolysierbaren Substrat.

[0286] Die anderen Komponenten sind oben bereits ausgeführt worden oder sind dem Fachmann an sich bekannt.

[0287] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei das Bleichmittel oder wenigstens eine Komponente des Bleichmittelsystems in beschichteter Form bereitgestellt wird. Es ist aus dem Stand der Technik allgemein bekannt, dass sowohl Bleichmittel wie Perborat, Percarbonat oder PAP wie auch Bleichaktivatoren wie TAED vorzugsweise beschichtet eingesetzt werden. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass es möglich ist, in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln bleichende oder die Bleiche fördernde Inhaltsstoffe einzusetzen, welche nicht oder nur teilweise beschichtet sind oder geringere Mengen als üblich als Beschichtungsmittel aufweisen, ohne dass die erfindungsrelevanten Amylasen und die bleichenden oder die Bleiche fördernden Inhaltsstoffe sich gegenseitig negativ beeinflussen. In einigen Zusammensetzungen ist es jedoch aus verschiedenen Gründen von Vorteil, das Sauerstoffbleichmittel und/oder den Bleichaktivator, insbesondere TAED, in beschichteter Form in die erfindungsgemäßen Mittel einzubringen.

[0288] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches zusätzlich mindestens ein weiteres Enzym enthält. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich dabei um Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine Protease, vorzugsweise eine Subtilisin-Protease.

[0289] Der Einsatz dieser Enzymklasse in Wasch- oder Reinigungsmitteln ist hinlänglich bekannt. Überraschenderweise hat sich aber herausgestellt, dass die Kombination dieser Proteasen mit einer erfindungsrelevanten α-Amylase zu erheblich Leistungsvorteilen führt. Da Proteasen andere Enzyme, so auch erfindungsrelevante α-Amylasen als Substrate ansehen und hydrolysieren, war dieses Ergebnis umso überraschender.

[0290] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurden besonders gute Leistungen durch die Kombination erfindungsrelevanter α-Amylasen mit Proteasen an Mischanschmutzungen, insbesondere auf harten Oberflächen, beispielsweise beim Einsatz in einem maschinellen Geschirrspülmittel beobachtet. Bei Einsatz in einem Textilwaschmittel zeigten sich beispielsweise besonders gute Leistungsbeiträge dieser Kombination an Kakao-Anschmutzungen.

[0291] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Waschmittel, wobei die Protease in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Protease-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,15 Gew.-

% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,13 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,003 bis 0,13 Gew.-% umfaßt.

[0292] Hierzu gelten die oben zur Dosierung der Amylase gemachten Ausführungen entsprechend. Angesichts einer gegenseitigen Leistungssteigerung kann eine Protease, vorzugsweise Subtilisin-Protease auch vergleichsweise niedrigkonzentriert eingesetzt werden.

[0293] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Subtilisin-Protease um eine Wildtyp-Protease oder um eine Protease-Variante handelt.

[0294] Beide Ausführungsformen weisen ihre spezifischen Vorteile auf und können dementsprechend alternativ eingesetzt werden. So sind Wildtypproteasen, insbesondere wenn sie von einem gut kultivierbaren Stamm gebildet werden, vergleichsweise leicht produzierbar, nämlich indem dieser Wildtypstamm direkt in Kultur genommen wird.

[0295] Protease-Varianten, dagegen, welche an sich im Stand der Technik ausführlich beschrieben sind, weisen Leistungsunterschiede oder besondere Kompatibilitäten oder Inkompatibilitäten mit anderen Inhaltsstoffen auf, so daß je nach avisiertem Reinigungszweck auf die verschiedensten, jeweils optimalen Proteasen zurückgegriffen werden kann.

[0296] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Wildtyp-Protease um eine der folgenden handelt:

- Die Alkalische Protease aus Bacillus alcalophilus (DSM 11233),
- die Alkalische Protease aus Bacillus gibsonii (DSM 14391) oder eine hierzu mindestens zu 70% identische Alkalische Protease,
- die Alkalische Protease aus Bacillus sp. (DSM 14390) oder eine hierzu mindestens zu 98,5% identische Alkalische Protease,
- die Alkalische Protease aus Bacillus sp. (DSM 14392) oder eine hierzu mindestens zu 98,1% identische Alkalische Protease,
- die Alkalische Protease aus Bacillus gibsonii (DSM 14393) oder eine hierzu mindestens zu 70% identische Alkalische Protease,
- die in SEQ ID NO. 4 der Anmeldung WO 2005/063974 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 40% identische Alkalische Protease,
- die in SEQ ID NO. 4 der Anmeldung WO 2005/103244 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 80% identische Alkalische Protease,
- die in SEQ ID NO. 7 der Anmeldung WO 2005/103244 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 80% identische Alkalische Protease und
- die in SEQ ID NO. 2 der Anmeldung DE 102005028295.4 beschriebene Protease oder eine hierzu mindestens zu 66% identische Protease.

[0297] Besonders vorteilhafte Ausführungsformen sind solche, welche in den jeweiligen Homologiebereichen liegende Protease wie oben erläutert mit den hier als besonders erfindungsrelevant beschriebenen α-Amylasen enthalten und nicht nur vorteilhafte Leistungseigenschaften der Mittel an sich zeigen, sondern diese verbesserten Leistungen auf besonders vorteilhafte Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Enzymen zurückzuführen sind. Die dort jeweils konkret offenbarten Enzyme können auch als Ausgangspunkte für die Erzeugung von Protease-Varianten dienen, die mit den hier besonders erfindungsrelevant beschriebenen α-Amylasen noch bessere Wechselwirkungen zeigen (siehe unten).

[0298] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Protease-Variante um eine mit einer Aminosäureänderung gegenüber einer mit der Alkalischen Protease aus Bacillus lentus homologisierbaren Ausgangs-Protease in einer oder mehreren der folgenden Positionen handelt: 3, 4, 36, 42, 43, 47, 56, 61, 69, 87, 96, 99, 101, 102, 104, 114, 118, 120, 130, 139, 141, 142, 154, 157, 188, 193, 199,205,211, 224, 229, 236, 237, 242, 243, 250, 253, 255 und 268, in der Zählung der Alkalischen Protease aus Bacillus lentus.

[0299] Hierunter bevorzugte Ausführungsformen sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Protease-Variante um eine mit einer Aminosäureänderung gegenüber dem Ausgangsmolekül in einer oder mehreren der folgenden Positionen handelt: 3, 4, 43, 61, 188, 193, 199, 211, 224, 250 und 253.

[0300] Hierunter besonders bevorzugte Ausführungsformen sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich um einen oder mehrere der Aminosäureaustausche S3T, V4I, I43V, G61A, A188P, V193M, V199I, L211D, L211E, L211G, L211N oder L211Q, A224V, S250G und S253N handelt.

[0301] Varianten mit Aminosäuresubstitutionen in diesen Positionen werden beispielsweise durch die Anmeldungen WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 03/038082 A2, WO 02/088340 A2, und WO 2005/118793 offenbart. Darunter ist insbesondere die Variante F49, die ein überraschend positives Ergebnis im Zusammenspiel mit den besonders erfindungsrelevanten α-Amylase-Varianten ergeben hat. Weitere unter diesen Erfindungsaspekt fallende Proteasen können anhand der in den jeweiligen Anmeldungen gemachten Angaben hergestellt.

[0302] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei das Ausgangsmolekül die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, vorzugsweise aus Bacillus lentus DSM 5483, oder eine Variante davon ist. Dieses Enzym kann ausgehend von dem hinterlegten Stamm und anhand der genannten Anmeldungen leicht hergestellt werden. Eine Protease F49 wie oben beschrieben kann gemäß WO 95/23221 A1 exakt von dieser Protease abgeleitet worden.

[0303] Überraschenderweise wurden auch in Kombination mit anderen Enzymen verbesserte Leistungen erzielt.

[0304] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich deshalb um Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine Glucanase, die pflanzliche Polysaccharide hydrolysiert, insbesondere eine Hemicellulase.

[0305] So bilden pflanzliche Polysaccharide, insbesondere Hemicellulosen häufige Problemanschmutzungen auf Textilien und auf harten Oberflächen. Durch Kombination von Enzymen dieser Klasse mit der erfindungsrelevanten α-Amylase ergibt sich eine überraschende Waschbeziehungsweise Reinigungsleistung entsprechender Mittel an komplexen, unter anderem auf pflanzliche Polysaccharide zurückzuführende Anschmutzungen.

[0306] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei die Glucanase in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Glucanase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,075 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel maximal 0,01 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 0,0072 Gew.-%, und für Textilwaschmittel maximal 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,0009 bis 0,04 Gew.-% beträgt.

[0307] Hierzu gelten die oben zur Dosierung der Amylase gemachten Ausführungen entsprechend. Überraschenderweise weisen Wasch- oder Reinigungsmittel, welche Kombinationen aus den erfindungsrelevanten Amylasen und Glucanasen enthalten, nicht nur eine verbesserte Leistung an sich auf, sondern offensichtlich sind die erzielbaren Leistungen auch auf eine gegenseitige Leistungssteigerung der Enzyme untereinander zurpückzuführen.

[0308] Derartige gegenseitige Leistungssteigerungen eröffnen die Möglichkeit, gewünschtenfalls auch diese Inhaltsstoffe niedriger als bisher dosieren zu können, ohne Leistungseinbußen hinnehmen zu müssen. Dies gilt selbstverständlich ganz allgemein bei allen Inhaltsstoffen, welche zu einer gegenseitigen Leistungssteigerung führen, und ist daher nicht nur auf die Kombinationen der erfindungsrelevanten Amylasen und Glucanasen beschränkt, sondern kann gleichermaßen auch auf Kombinationen der erfindungsrelevanten Amylasen mit anderen Inhaltsstoffen, beispielsweise die oben erwähnten Antiredepositionsmittel, Bleichmittel, Protease oder auch weiter unten noch beschriebenen Inhaltsstoffe übertragen werden.

[0309] Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Erfindungsaspekts bilden Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Glucanase beziehungsweise Hemicellulase um eine β-Glucanase handelt.

[0310] Hierunter sind insbesondere die β-Glucanasen zu verstehen, die in den Anmeldungen WO 99/06573 A1, WO 99/06515 A1 und WO 99/06516 A1 offenbart sind, das heißt die aus Bacillus alkalophilus DSM 9956 und diejenige aus B. amyloliquefaciens, die von der Fa. Novozymes unter dem Handelsnamen Cereflo erhältlich ist.

[0311] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurden besonders gute Leistungen durch die Kombination erfindungsrelevanter α-Amylasen mit β-Glucanasen an der Problemanschmutzung Porridge beobachtet, insbesondere an harten Oberflächen, beispielsweise beim Einsatz in einem maschinellen Geschirrspülmittel.

[0312] Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform dieses Erfindungsaspekts bilden Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Glucanase beziehungsweise Hemicellulase um eine Mannanase handelt.

[0313] Beispielsweise aus der Anmeldung EP 896998 A1 geht die vorteilhafte Wirkung hervor, die Lebensmittelpolysaccharide abbauende Enzyme in Wasch- oder Reinigungsmitteln haben können. Auf der Grundlage dieser Anmeldung folgten weitere Anmeldungen, insbesondere WO 99/09126 A1, die die Kombinierbarkeit von Mannanasen mit α-Amylasen zum Gegenstand hat. Während auf der Grundlage dieser Anmeldung prinzipiell alle α-Amylasen als gleichwertig für die Kombination mit Mannanase angesehen werden sollten, war es überraschend, daß sich gerade mit den hier erfindungsrelevanten α-Amylasen bessere Ergebnisse einstellten als mit anderen α-Amylasen aus dem Stand der Technik.

[0314] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurden besonders gute Leistungen durch die Kombination erfindungsrelevanter α-Amylasen mit Mannanasen an der Problemanschmutzung Schokolade, insbesondere auf Textilien beobachtet.

[0315] Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform dieses Erfindungsaspekts bilden Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Glucanase beziehungsweise Hemicellulase um eine Pullulanase handelt.

[0316] Hiermit sind grundsätzlich alle im Stand der Technik beschriebenen Pullulan-hydrolysierenden Enzyme gemeint. Besonders bevorzugt sind jedoch diejenigen, die in der nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE 102004046116.3 beschrieben werden.

[0317] Überraschenderweise wurde gefunden, dass auch die Kombination erfindungsrelevanter α-Amylasen mit Cellulasen besonders positive Ergebnisse in allen Anwendungsgebieten von Cellulasen ergibt. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft deshalb Wasch-oder Reinigungsmittel, welche eine Cellulase enthalten.

[0318] Cellulasen sind seit langem als Reinigungsenzyme, insbesondere als Enzyme für Textilwaschmittel etabliert. Dies zum einen deshalb, weil sie Anschmutzungen auf Cellulose-Basis zu hydrolysieren vermögen. Zum anderen wirken sie als Antiredepositionsmittel und als Enzyme, die mit der Textiloberfläche reagieren und auf diese Weise beispielsweise für einen Avivage und/oder einen Farbauffrischungseffekt sorgen können. Auch ihre vergrauungsinhibierende Wirkung ist beschrieben. Insbesondere bei der Vergrauungsinhibierung und der Farbauffrischung konnten sogar positive Wechselwirkungen beobachtet werden. Diese fielen dann besonders deutlich aus, wenn auf dem Waschgut und/oder in der Waschflotte stärkehaltige Anschmutzungen zugegen waren.

[0319] Erfindungsgemäß können also alle Cellulase-vermittelten Wirkungen von Wasch- oder Reinigungsmitteln im Zusammenspiel mit einer erfindungsrelevanten α-Amylase verbessert, beziehungsweise eine Verbesserung der Wirkung der α-Amylase beobachtet werden.

[0320] In den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung fällt somit auch die Verwendung einer Cellulase und einer erfindungsrelevanten α-Amylase zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen sowie zur Antiredeposition, zur Farbauffrischung und zur Vergrauungsinhibierung beim Waschen von Textilien. Dies gilt insbesondere im Rahmen entsprechend konzipierter Waschbeziehungsweise Reinigungsmittel.

[0321] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei die Cellulase in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Cellulase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,072 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für Textilwaschmittel 0,0007 bis 0,005 Gew.-% umfaßt.

[0322] Hierzu gelten die oben zur Dosierung der Amylase gemachten Ausführungen entsprechend.

[0323] Praktisch gleichermaßen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts bilden Wasch-oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei der Cellulase um ein Cellulase-Gemisch handelt oder wobei es sich bei der Cellulase um eine Einzelkomponenten-Cellulase handelt.

[0324] Beide Ausführungsformen richten sich nach den jeweiligen Reinigungsaspekten, die man mit diesen, an sich im Stand der Technik beschriebenen Alternativen verfolgt. So geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 96/34092 A2 hervor, wie sich zwei Cellulasen oder Cellulase-Gemische mit unterschiedlichen Wirkungsspektren einander in entsprechenden Textilwaschmitteln zu ergänzen vermögen. Andererseits kann es erwünscht sein, etwa in einem Waschschritt im Verlauf der Textilherstellung eine vergleichsweise aggressive Gewebewirkung auszuüben, wobei gleichzeitig auf Stärke beruhende Schutzschichten von dem Textil entfernt werden sollen. In diesem Fall kann eine aggressive Einzelkomponentencellulase auf erfindungsgemäße Weise mit einer α-Amylase kombiniert werden.

[0325] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel außer den erfindungsrelevanten α-Amylasen mindestens zwei weitere Enzyme, vorteilhafterweise mindestens eine Protease und eine Cellulase oder mindestens eine Protease und eine Glucanase, insbesondere eine Mannanase, oder mindestens eine Protease, eine Cellulase und eine Glucanase.

[0326] Eine weiterhin bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Wasch- oder Reinigungsmittel, welches neben den erfindungsrelevanten α-Amylasen mindestens ein weiteres Enzym sowie mindestens ein Bleichmittel beziehungsweise ein Bleichmittelsystem wie oben beschrieben, vorteilhafterweise enthaltend Percarbonat und/oder PAP sowie gegebenenfalls TAED und/oder einen Mangan- oder Cobalt-Bleichkatalysator.

[0327] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel, welche Buildersubstanzen enthalten.

[0328] Diese Inhaltsstoffgruppe ist oben ausführlich beschrieben. Überraschenderweise werden besonders positive Ergebnisse erzielt, wenn erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel als Builder zumindest Zeolith enthalten.

[0329] Grundsätzlich sollte man von einer Gleichartigkeit der Interaktion zwischen Ca-bindenden Verbindungen und einer α-Amylase ausgehen. Umso erstaunlicher ist es, daß die hier besonders erfindungsrelevante α-Amylase im Zusammenspiel mit einem Builder auf Zeolith-Basis zu einem noch besseren Ergebnis als im Zusammenspiel mit einem Buildersystem auf Basis von nur wasserlöslichen Inhaltsstoffen, insbesondere auf Carbonat-Basis, führt. Ausführungsformen, welche Zeolith enthalten, sind dementsprechend besonders bevorzugt.

[0330] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten erfindungsgemäße Wasch-oder Reinigungsmittel außer den erfindungsrelevanten α-Amylasen auch mindestens eine Buildersubstanz, wobei diese mindestens eine Buildersubstanz insbesondere ein Zeolith ist, wie er üblicherweise in Textilwaschmitteln eingesetzt wird, sowie mindestens ein weiteres Enzym. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel außer den erfindungsrelevanten α-Amylasen auch mindestens eine Buildersubstanz, wobei diese mindestens eine Buildersubstanz insbesondere ein Zeolith ist, wie er üblicherweise in Textilwaschmitteln eingesetzt wird, sowie mindestens ein Bleichmittel beziehungsweise ein Bleichmittelsystem, wobei Percarbonat und/oder PAP gegebenenfalls in Kombination mit TAED und/oder einen Mangan- oder Cobalt-Bleichkatalysator besonders bevorzugt ist. Insbesondere bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, welches außer den erfindungsrelevanten α-Amylasen auch mindestens eine Buildersubstanz, mindestens ein weiteres Enzym sowie mindestens ein Bleichmittel beziehungsweise Bleichmittelsystem umfasst.

[0331] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein organisch-chemisches Polymer.

[0332] Diese Inhaltsstoffgruppe ist oben ausführlich beschrieben. Sie spielt sowohl für Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, als auch für Textilwaschmittel eine jeweils besondere Rolle. Alle oben beschriebenen organischen Polymere, insbesondere die als organische Cobuilder beschriebenen Polymere zeigen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wsach- oder Reinigungsmitteln vorteilhafte Eigenschaften.

[0333] Das Zusammenspiel von Antiredepositions-Polymeren mit insbesondere erfindungsrelevanten α-Amylasen mit überraschend günstigen Ergebnissen hinsichtlich der verringerten Wiederablagerung von Anschmutzungen wurde bereits oben beschrieben. Dies wurde sowohl für feste als auch für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelformulierungen gefunden, so daß beide gleichermaßen bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der vorliegenden Erfindung darstellen. Ganz besonders bevorzugt sind Textilwaschmittel der oben angegeben Art, welche außer den erfindungsrelevanten Amylasen mindestens ein Enzym und/oder mindestens eine Buildersubstanz und/oder mindestens ein Bleichmittel beziehungsweise ein Bleichmittelsystem und zusätzlich einen Vergrauungsinhibitor, vorteilhafterweise Carboxymethylcellulose, enthält.

[0334] Bei maschinellen Geschirrspülmitteln wurde inbesondere hinsichtlich der Klarspülwirkung eine überraschend positive Wirkung bei der Kombination von Klarspülpolymeren beziehungsweise eines Klarspültensids mit einer erfindungsrelevanten α-Amylase festgestellt. Diese positive Wirkung zeigt sich insbesondere darin, dass die Zahl der Wasserflecken bei Anwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, enthaltend ein Klarspülpolymer beziehungsweise ein Klarspültensid, deutlich verringert wird. Es war absolut überraschend, dass die Kombination eines Klarspülpolymers beziehungsweise eines Klarspültensids mit den erfindungsrelevanten α-Amylasen zu einem derart verbesserten Effekt führt.

[0335] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei dem organisch-chemischen Polymer um ein anionisches oder kationisches Polymer handelt.

[0336] Geeignete Beispiele hierfür sind Sulfopolymere und Polyacrylate, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Mirapol von der Firma Rhodia erhältlich sind.

[0337] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein nichtionisches Tensid.

[0338] Gerade solche Tenside führten im Zusammenspiel mit erfindungsrelevanten α-Amylasen zu überraschend positiven Wasch- oder Reinigungsleistungen im Vergleich zu anderen Tensiden beziehungsweise zu anderen Amylasen.

[0339] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei dem nichtionischen Tensid um einen Hydroxymischether handelt.

[0340] Hiermit sind in erster Linie Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel gemeint, deren ansonsten geeignete Inhaltsstoffe oben ausführlich dargestellt sind. Insbesondere in solchen Rezepturen konnten im Zusammenwirken von Hydroxymischether-Niotensiden mit erfindungsrelevanten α-Amylasen die genannten überraschend positiven Reinigungsleistungen im Vergleich zu anderen Tensiden beziehungsweise zu anderen Amylasen beobachtet werden. Ähnlich wie bei den oben beschriebenen Klarspülpolymeren zeigen sich durch die Kombination der erfindungsrelevanten α-Amylasen mit diesen Tensiden überraschend positive Ergebnisse hinsichtlich des Klarspül- beziehungsweise Trocknungseffekts.

[0341] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens einen optischen Aufheller. Diese insbesondere für Textilwaschmittel etablierte Klasse von Inhaltsstoffen führt zu einem als positiv empfundenen visuellen Eindruck von dem gereinigten Waschgut. In Kombination solcher Inhaltsstoffe mit erfindungsrelevanten α-Amylasen haben sich also besonders positive Ergebnisse hinsichtlich des visuellen empfundenen Weißheitsgrades der Textilien gezeigt.

[0342] Bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsaspekts sind Wasch- oder Reinigungsmittel, wobei es sich bei den optischen Aufhellern insbesondere um Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze handelt. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis (2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Besonders geeignet sind Mischungen aus optischen Aufhellern aus einem Distyryl-Biphenyl-Derivat und einem Stilbentriazin-Derivat. Diese Aufhellertypen können in beliebigen Mischungsverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Derartige Aufheller sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tinopal von der Fa. Ciba erhältlich.

[0343] Wie oben bereits erwähnt, stellen auch Textilvorbehandlungsmittel, welche erfindungsrelevante Amylasen enthalten, eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Insbesondere sind derartige Textilvorbehandlungsmittel geeignet, welche außer den erfindungsrelevanten Amylasen auch noch mindestens ein Bleichmittel beziehungsweise

ein Bleichmittelsystem der oben beschriebenen Art enthält. Weiterhin bevorzugt sind derartige Textilvorbehandlungsmittel, welche außer den erfindungsrelevanten Amylasen auch noch mindestens ein weiteres Enzym der oben beschriebenen Arten aufweisen. Ganz besonders vorteilhafte Textilvorbehandlungsmittel enthalten außer den erfindungsrelevanten Amylasen auch fettlösende Substanzen, beispielsweise nichtionische Tenside. Selbstverständlich sind auch solche Textilvorbehandlungsmittel bevorzugt, welche außer den erfindungsrelevanten Amylasen mindestens zwei Zusatzstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel und Bleichmittelsysteme, Enzyme und fettlösenden Substanzen enthalten. Antiredepositionsmittel, beispielsweise CMC können ebenfalls in den Textilvorbehandlungsmitteln enthalten sein.

[0344] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eine verringerte Geruchsbildung auf dem gewaschenen beziehungsweise gereinigten Gut bewirken. Es wurde gefunden, dass die erfindungsrelevanten Amylasen in der Lage sind, einen derartigen Effekt insbesondere dann zu unterstützen, wenn sie in Kombination mit einem oder mehreren aus der Gruppe der folgenden Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind. Zu dieser Gruppe gehören Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Komplexbildner, Phosphonate, Polycarboxylate wie Citrate und polymere Polycarboxylate, aber auch Dispergatoren und starke Salze. Die meisten dieser Inhaltsstoffe wurden bereits oben ausführlich beschrieben. Auf diese Beschreibung wird an dieser Stelle noch einmal verwiesen.

[0345] Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Dispergatoren zählen Farbstoffübertragungs-inhibitoren, Polycarboxylate und polymere Polycarboxylate, soil release-Polymere, die alle ebenfalls bereits oben ausführlich beschrieben wurden, aber auch und insbesondere Polyethylenimine sowie Cyclodextrine und Cyclodextrin-Derivate.

[0346] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Mittel mit Kombinationen aus erfindungsrelevanten Amylasen und starken Salzen zu einer erstaunlich hohen Verringerung der Geruchsbildung führen. Zu den starken Salzen zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate und Sesquicarbonate, Sulfate und Chloride, vor allem in Form der Natrium-, Kalium- und/oder Calciumsalze. Vorteilhafterweise liegen diese Salze in Form der Natriumsalze vor, wobei Mischungen aus Natriumsalzen und Calciumsalzen besonders bevorzugt sein können. Calciumsalze liegen insbesondere aus Löslichkeitsgründen nur in relativ kleinen Mengen in den Mitteln vor. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten starke Salze als Calcium-Salze in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb 3 Gew.-%.

[0347] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Textilwaschmittel außer den erfindungsrelevanten Amylasen auch textilweichmachende Inhaltsstoffe, vor allem Schichtsilikate vom Smektit- beziehungsweise Bentonit-Typ. Es hat sich herausgestellt, dass Kombinationen der erfindungsrelevanten Amylasen mit herkömmlichen textilweichmachenden Schichtsilikaten einen besonderen Weichheitseffekt der gewaschenen Textilien bewirken.

[0348] Wie oben bereits gesagt, können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in fester Form, das heißt in pulverförmiger oder granularer, in kompaktierter oder tablettierter Form, als Extrudat, als Pellet oder als Formkörper oder als Bestandteil vorliegen. Dabei ist es auch möglich, dass sie als Bestandteil eines Formkörpers vorliegen, beispielsweise den Inhalt eines wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Beutels darstellen. Erfindungsgemäße feste Mittel können auch mehrere feste Phasen beinhalten, wobei jede dieser festen Phasen pulverförmig, granular, extrudiert oder tablettiert sein kann. Beispielsweise können erfindungsgemäße Mittel mindestens eine pulverförmige, granulierte oder extrudierte Phase und mindestens eine tablettenförmige Phase aufweisen. Es wurde oben auch schon darauf hingewiesen, dass erfindungsgemäße Mittel auch mehrere Phasen aus mindestens einer festen und mindestens einer flüssigen bis gelförmigen oder sogar pastösen Phase aufweisen können. In herkömmlichen Mitteln mit festen Phasen stellte der Wassergehalt der Mittel beziehungsweise der festen Phasen, welche Enzyme enthielten, immer einen kritischen Parameter dar, da bekanntermaßen Wasser herkömmliche Enzyme durch Hydrolyse zu destabilisieren vermochte. Es ist dabei unerheblich, ob das Wasser in gebundener Form oder als freies Wasser in den Mitteln vorliegt. Viele Enzyme müssen aus diesem Grund aufwendig umhüllt und vor Wasser geschützt werden. Es wurde jetzt gefunden, dass feste erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel oder zumindest Wasch- oder Reinigungsmittel mit mindestens einer festen Phase, welche die erfindungsrelevanten Amylasen gegebenenfalls in beschichteter Form enthält, einen wesentlich höheren Wassergehalt ohne negativen Einfluss auf die Amylase aufweisen können als Mittel mit bisher bekannten, gegebenenfalls ebenso beschichteten Amylasen. Insbesondere sind daher Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche fest sind oder zumindest eine feste Phase aufweisen, welche die erfindungsrelevanten Amylasen in gegebenenfalls beschichteter Form enthalten, wobei der Wassergehalt der festen Mittel beziehungsweise der festen Phase 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-% und insbesondere maximal 15 Gew.-% beträgt. Beispiele für besonders bevorzugte Wassergehalte der erfindungsgemäßen Mittel in fester Form oder der festen Phase, welche die erfindungsrelevante Amylase enthält, sind 5 Gew.-%, 10 Gew.-%, 12 Gew.-% oder 15 Gew.-%, wobei auch alle Zwischenwerte möglich sind.

[0349] Die erfindungsgemäßen Mittel können aufgrund der geringen Hydrolyseempfindlichkeit der erfindungsrelevanten Amylasen auch in flüssiger, gelförmiger bis pastöser Form vorliegen. Ebenso ist es möglich, Mittel bereitzustellen, welche die erfindungsrelevanten Amylasen in einer flüssigen, gelförmigen oder pastösen Phase enthalten, wobei diese Phase gegebenenfalls getrennt von mindestens einer anderen Phase vorliegt, welche fest oder flüssig sein kann. Im

Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ab dieser Stelle unter flüssig auch gelförmig oder pastös verstanden. Entsprechend bevorzugte flüssige Mittel oder Phasen davon, welche erfindungsrelevante Amylasen enthalten, weisen einen Wassergehalt von 50 bis 99 Gew.-% auf.

[0350] Außerdem sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel oder Phasen, welche die erfindungsrelevanten Amylasen enthalten, bevorzugt, welche eine Viskosität von 50 mPas bis 20000 mPas, vorzugsweise von 50 mPas bis 10000 mPas und insbesondere von mindestens 100 mPas oder maximal 8000 mPas aufweisen. Die Viskosität der Mittel kann dabei mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden.

[0351] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, welche flüssig sind oder mindestens eine flüssige Phase enthalten, welche eine erfindungsrelevante Amylase enthält, außerdem mindestens ein Bleichmittel oder ein Bleichmittelsystem.

[0352] Insbesondere sind flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche mindestens 2 flüssige Phasen aufweisen. Diese flüssigen Phasen können dabei räumlich voneinander getrennt vorliegen. Geeignete Ausführungsformen stellen dabei sogenannte Zweikammer- oder Mehrkammerbeutel dar, welche insbesondere immer dann bevorzugt sind, wenn die Mittel in Einzelportionen angeboten werden. Eine weitere bevorzugte Angebotsform stellen aber auch Zweikammer- oder Mehrkammersysteme dar, aus denen die Mittel dosiert werden können.

[0353] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Wasch-oder Reinigungsmittel weiterhin Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) enthält und die α-Amylase Variante und die Phthalimidoperoxyhexansäure voneinander getrennt in unterschiedlichen Phasen des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegen.

[0354] Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel können in fester oder flüssiger Form, aber auch als Kombinationsprodukte aus festen und flüssigen Zubereitungen vorliegen. Sie können in Form vorgefertigter Dosiereinheiten für einzelne Wasch- oder Reinigungsgänge oder in Form von Großgebinden, die Wasch- oder Reinigungsmittel für mehr als einen Wasch- oder Reinigungsgang enthalten, konfektioniert sein. Vorgefertigte Dosiereinheiten weisen vorzugsweise ein Gewicht zwischen 12 und 28 g, bevorzugt zwischen 13 und 24 g und insbesondere zwischen 14 und 20 g auf und sind in ihrer Raumform etwaigen Dosierhilfsmitteln wie den Einspülkammern von Wasch- oder Geschirrspülmaschinen angepasst.

[0355] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in Form vorgefertigter verpresster Dosiereinheiten vor. Die verpressten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen vorteilhafterweise drei, vorzugsweise vier, bevorzugt fünf und insbesondere sechs Phasen auf.

[0356] Die Herstellung dieser Dosiereinheiten erfolgt vorzugsweise durch Tablettierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung. Die Tablettierung erfolgt bevorzugt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten wird das Vorgemisch in einer so genannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

[0357] Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden. Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

[0358] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Verpressung bei Pressdrücken von 0,01 bis 50 kNcm-2, vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm-2 und insbesondere von 1 bis 25 kNcm-2 erfolgt.

[0359] Die einzelnen Phasen der zwei- oder mehrphasigen Tablette sind vorzugsweise in Schichten angeordnet. Die Tablette kann zwei, drei, vier oder mehr Schichten aufweisen.

[0360] Vorzugsweise weist mindestens eine der Schichten eine Kavität auf. Der Begriff "Kavität" kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mulden, welche sich beispielsweise in der Boden- und/oder Dachfläche des Formkörpers befinden.

[0361] Die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Tabletten bevorzugt sind, in denen die eine Mulde eine runde Öffnungsfläche aufweist. Die Bodenfläche der Mulde kann plan oder geneigt sein. Die Mulde ist vorzugsweise mit einer weiteren Wasch- oder Reinigungsmittelphase befüllt. Bei dieser Phase kann es sich auch einen verpressten, vorzugsweise tablettierten Formkörper handeln. Alternativ können jedoch auch gegossene Körper, erstarrende Schmelzen, Gele oder Pulver eingefüllt werden.

[0362] Das Volumen der Mulde beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 ml, bevorzugt zwischen 0,2 und 15 ml,

besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 ml und insbesondere zwischen 2 und 7 ml.

[0363] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper ist der Aufbau der Tablette zwiebelschalenartig. In einer solchen Tablette ist mindestens eine innere Schicht von mindestens einer äußeren Schicht vollständig umgeben.

[0364] Das Gewichtsverhältnis der Phase mit dem geringsten Gewichtsanteil an der Tablette beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und insbesondere mindestens 20 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Phase mit dem höchsten Gewichtsanteil an der Tablette beträgt bei zweiphasigen Tabletten vorzugsweise nicht mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 55 und70 Gew.-%. Bei dreiphasigen Tabletten beträgt der Gewichtsanteil der Phase mit dem höchsten Gewichtsanteil an der Tablette vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 40 und 60 Gew.-%.

[0365] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel in Form eines verpressten, vorzugsweise in Form eines tablettierten Formkörpers vorliegt.

[0366] Wie vorstehend ausgeführt, weisen die verpressten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel vorteilhafterweise drei, vorzugsweise vier, bevorzugt fünf und insbesondere sechs Phasen auf. Die drei, vier, fünf, sechs oder mehr Phasen sind vorzugsweise in Form von Schichten gleicher Grundfläche ausgestaltet und übereinander liegend angeordnet.

[0367] In einer bevorzugten Ausführungsform der zuvor beschriebenen verpressten Formkörper bilden die Phase, welche die α-Amylase Variante enthält und die Phase, welche die Phthalimidoperoxyhexansäure enthält, keine gemeinsame Phasengrenze aus.

[0368] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltablette einen zweischichtigen Grundkörper mit einer ersten Schicht, einer zweiten Schicht mit Mulde und einem in diese Mulde eingesetzten Kern. Die bevorzugte Verteilung einiger der in diesen Tabletten enthaltenen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe gibt die nachfolgende Tabelle wieder:

1. Schicht	2. Schicht	Kern
PAP	Niotensid	α-Amylase Variante
PAP	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
PAP	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante
α-Amylase Variante	Niotensid	PAP
α-Amylase Variante	Bleichaktivator	PAP
α-Amylase Variante	Silberschutzmittel	PAP
PAP	α-Amylase Variante	Niotensid
PAP	α-Amylase Variante	Bleichaktivator
PAP	α-Amylase Variante	Silberschutzmittel
α-Amylase Variante	PAP	Niotensid
α-Amylase Variante	PAP	Bleichaktivator
α-Amylase Variante	PAP	Silberschutzmittel

[0369] In einer ebenfalls bevorzugten, alternativen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltablette einen dreischichtigen Grundkörper mit einer ersten Schicht, einer zweiten Schicht, einer dritten Schicht mit Mulde und einem in diese Mulde eingesetzten Kern. Die bevorzugte Verteilung einiger der in diesen Tabletten enthaltenen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe gibt die nachfolgende Tabelle wieder:

1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht	Kern
PAP	Bleichaktivator	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante
PAP	Silberschutzmittel	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
Bleichaktivator	PAP	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante
Silberschutzmittel	PAP	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
Bleichaktivator	Silberschutzmittel	PAP	α-Amylase Variante

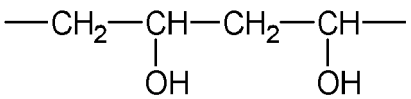
(fortgesetzt)

1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht	Kern
Silberschutzmittel	Bleichaktivator	PAP	α-Amylase Variante
PAP	Bleichaktivator	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante
PAP	Niotensid	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
Bleichaktivator	PAP	Niotensid	α-Amylase Variante
Niotensid	PAP	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
Bleichaktivator	Niotensid	PAP	α-Amylase Variante
Niotensid	Bleichaktivator	PAP	α-Amylase Variante
α-Amylase Variante	Bleichaktivator	Silberschutzmittel	PAP
α-Amylase Variante	Silberschutzmittel	Bleichaktivator	PAP
Bleichaktivator	α-Amylase Variante	Silberschutzmittel	PAP
Silberschutzmittel	α-Amylase Variante	Bleichaktivator	PAP
Bleichaktivator	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante	PAP
Silberschutzmittel	Bleichaktivator	α-Amylase Variante	PAP
α-Amylase Variante	Bleichaktivator	Silberschutzmittel	PAP
α-Amylase Variante	Niotensid	Bleichaktivator	PAP
Bleichaktivator	α-Amylase Variante	Niotensid	PAP
Niotensid	α-Amylase Variante	Bleichaktivator	PAP
Bleichaktivator	Niotensid	α-Amylase Variante	PAP
Niotensid	Bleichaktivator	α-Amylase Variante	PAP

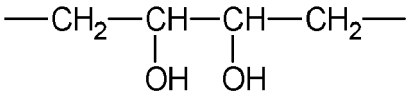
[0370] Unabhängig davon, ob die vorgefertigten Dosiereinheiten in Form der zuvor beschriebenen verpressten Formkörper oder alternativ in Form von gegossenen Körpern oder in Form von fließfähigen Substanzgemischen, wie Pulvern, Granulaten, Gelen, Dispersionen oder Lösungen vorliegen, sind diese Dosiereinheiten vorzugsweise mit einem wasserlöslichen Verpackungsmaterial verpackt.

[0371] Das wasserlösliche Verpackungsmaterial umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche sich sowohl zur Verarbeitung als Verpackungsmaterialien eignen sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine.

[0372] "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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



enthalten.

[0373] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98-99 bzw. 87-89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die

Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

[0374] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurch treten.

[0375] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß das Verpackungsmaterial wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Verpackungslmaterial zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0376] Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 gmol-1, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 gmol-1, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol-1 und insbesondere von 13.000 bis 70.000 gmol-1 liegt.

[0377] Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

[0378] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

[0379] Weitere als Verpackungsmaterial besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15-27	230
Vinex® 2019	88	15-27	170
Vinex® 2144	88	44-65	205
Vinex® 1025	99	15-27	170
Vinex® 2025	88	25-45	192
Gohsefimer® 5407	30-28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41-51	17.700	100

[0380] Weitere als Verpackungsmaterial geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11 Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

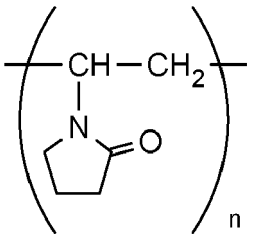
[0381] Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

[0382] Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0383] Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten

Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

[0384] Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



[0385] PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

[0386] Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel H-[O-CH2-CH2]n-OH, die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

[0387] Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Verpakkungsmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

[0388] Bevorzugt sind Verpackungsmaterialien, welche ein Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus umfassen.

[0389] Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α-glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

[0390] Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C6H10O5)n auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0391] Bevorzugte Verpackungsmaterialien sind transparent oder transluzent ist. Das als Verpackungsmaterial eingesetzte Material ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als

transparent zu betrachten.

[0392] Erfindungsgemäß bevorzugtes Verpackungsmaterial enthält ein Stabilisierungsmittel. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, welche die in der Dosiereinheit befindlichen Inhaltsstoffe vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszensfarbstoffe erwiesen.

[0393] Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel in Form einer wasserlöslichen Dosiereinheit, umfassend das Wasch- oder Reinigungsmittel sowie ein wasserlösliches Verpackungsmaterial, vorliegt.

[0394] Das wasserlösliche Verpackungsmaterial kann durch die dem Fachmann bekannten Verfahren formgebend verarbeitet werden. Vorzugsweise wurde das wasserlösliche Polymer wenigstens anteilsweise durch ein Spritzgußverfahren oder ein Tiefziehverfahren formgebend verarbeitet.

[0395] Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Dosiereinheit zwei, vorzugsweise drei, bevorzugt vier und insbesondere fünf Phasen aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Trennung der Einzelphasen in den wasserlöslichen Dosiereinheiten durch Zwischenwände aus wasserlöslichem Verpackungsmaterial und Ausbildung mittels dieser Zwischenwände voneinander getrennter Aufnahmekammern realisiert.

[0396] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheit einen wasserlöslichen Behälter mit zwei voneinander getrennten Aufnahmekammern. Die bevorzugte Verteilung einiger der in diesen Behältern enthaltenen wasch-oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe gibt die nachfolgende Tabelle wieder:

1. Kammer	2. Kammer
PAP	α-Amylase Variante
PAP	α-Amylase Variante + Bleichaktivator
PAP	α-Amylase Variante + Silberschutzmittel

[0397] In einer ebenfalls bevorzugten, alternativen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheit einen wasserlöslichen Behälter mit drei voneinander getrennten Aufnahmekammern. Die bevorzugte Verteilung einiger der in diesen Behältern enthaltenen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe gibt die nachfolgende Tabelle wieder:

1. Kammer	2. Kammer	3. Kammer
PAP	Niotensid	α-Amylase Variante
PAP	Bleichaktivator	α-Amylase Variante
PAP	Silberschutzmittel	α-Amylase Variante

[0398] Die in den Kammern des wasserlöslichen Behälters getrennt voneinander vorliegenden Wasch-oder Reinigungsmittelzubereitungen können in fester oder flüssiger Form vorliegen. Denkbar sind beispielsweise wasserunlösliche Behälter, die in den zwei Kammern je eine Flüssigkeit oder je einen Feststoff oder in einer der Kammern eine Flüssigkeit und in der anderen Kammer einen Feststoff enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere wasserlösliche Behälter mit drei Aufnahmekammern, von denen zwei Kammern mit einem Feststoff und die dritte Kammer mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Bevorzugt werden insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel in wasserlöslichen Behältern, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens zwei feste und mindestens eine flüssige Phase umfasst, wobei die α-Amylase Variante und die Phthalimidoperoxyhexansäure voneinander getrennt in den festen Phasen vorliegen, während die flüssige Phase ein nichtionisches Tensid enthält. Mit besonderem Vorzug handelt es sich bei diesen Behältern mit drei oder mehr Aufnahmekammern um spritzgegossene Behälter.

[0399] Alternativ oder in Ergänzung zu den wasserlöslichen Verpackungsmittel sind selbstverständlich auch wasserunlösliche Verpackungsmittel einsetzbar. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Wasch- oder Reinigungsmittel in wasserunlöslichen Behältern verpackt, welche mindestens zwei voneinander getrennte Kammern aufweisen. Diese wasserunlöslichen Behälter können vorgefertigte zwei- oder mehrphasige Dosiereinheiten enthalten, werden jedoch mit besonderem Vorzug für die Konfektionierung von Großgebinde eingesetzt. Auch in diesen Verpackungsmitteln sind die α-Amylase Variante und die Phthalimidoperoxyhexansäure voneinander getrennt, wobei die einzelnen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen wie im Falle der wasserlöslichen Verpackungsmittel in fester

oder flüssiger Form vorliegen können. Denkbar sind beispielsweise wasserunlösliche Behälter, die in den zwei Kammern je eine Flüssigkeit oder je einen Feststoff oder in einer der Kammern eine Flüssigkeit und in der anderen Kammer einen Feststoff enthalten.

[0400] Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase umfasst, wobei die α-Amylase Variante mit besonderem Vorzug in der festen Phase vorliegt.

[0401] Die Phtalimidoperoxyhexansäure wird in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Pulverform oder in Form einer Suspension eingesetzt.

[0402] In alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelformulierungen wird teilchenförmiges Phtalimidoperoxyhexansäurepulver vorzugsweise in granulierter und/oder beschichteter Form eingesetzt. Durch die Granulation und/oder die Beschichtung wird nicht nur die thermische Stabilität verbessert sondern zusätzlich auch die sichere Handhabung während Verarbeitung, Transport und Lagerung gewährleistet.

[0403] Bevorzugte Granulationshilfsmittel sind Sulfat, Phosphate oder Fettsäuren. Weiterhin können Stabilisatoren wir Borax oder EDTMP verarbeitet werden. Durch den Zusatz tensidischer Verbindungen wird die Auflösungsgeschwindigkeit bei niedrigen Waschtemperaturen gefördert.

[0404] Der Granulatkern bzw. das wird vorzugsweise die teilchenförmige Phtalimidoperoxyhexansäure wird vorzugsweise mit einer filmbildenden Substanz wie Polyacrylsäure oder Copolymeren aus Allylaminomethylenphosphonsäure und Acrylsäure umhüllt. Durch diese Beschichtung werden Wechselwirkungen zwischen der Persäure und oxidationsempfindlichen Waschmittelinhaltsstoffen weitgehend unterdrückt. Der Aktivgehalt bevorzugter PAP-Granulate liegt zwischen 65 und 85 Gew.-%.

[0405] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das eingesetzte PAP Granulat zu mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 95 Gew.-% eine Teilchengröße zwischen 10 und 500 μm, bevorzugt zwischen 100 und 300 μm und insbesondere zwischen 200 und 300 μm auf. Die mittlere Teilchengröße des eingesetzten PAP Granulats beträgt vorzugsweise zwischen 100 und 400 μm, bevorzugt zwischen 150 und 350 μm und insbesondere zwischen 200 und 300 μm.

[0406] Neben festen Wasch- oder Reinigungsmitteln sind auch flüssige Formulierungen als Einsatzgebiet für pulverförmiges PAP geeignet. Insbesondere in sauren wässrigen Formulierungen ermöglicht die geringe Löslichkeit des PAP Persäurgehalte bis zu 15 Gew.-%. Als Suspensionshilfsmittel werden vorzugsweise nichtionische Tenside oder polymere Verdicker eingesetzt.

[0407] Die Phtalimidoperoxyhexansäure kann in Phosphat-haltigen und Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Der Gewichtsanteil der Phtalimidoperoxyhexansäure am Gesamtgewicht dieser Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 10 Gew.-%.

[0408] Die Phtalimidoperoxyhexansäure-haltige Phase erfindungsgemäß bevorzugter Wasch oder Reinigungsmittel enthält keine Farbstoffe.

[0409] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine verbesserte Ausführungsform der deutschen nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung 102005041709.4, welche ein Kombinationsprodukt aus einem Verpackungsmittel und zwei voneinander getrennten flüssigen Mitteln beschreibt, wobei eines dieser Mittel ein Enzym oder mehrere Enzyme enthält. Diese Ausführungsform wird erfindungsgemäß dadurch verbessert, dass das Verpackungsmittel ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält, wobei eine erfindungsrelevante Amylase entweder in einer oder in beiden flüssigen Phasen enthalten ist. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, dass die erfindungsrelevante Amylase nur in einer der beiden flüssigen Phasen, vorzugsweise in der flüssigen Phase enthalten ist, welche den niedrigeren pH-Wert der beiden Phasen aufweist. Im Hinblick auf die möglichen Inhaltsstoffe der flüssigen Mittel des Kombinationsprodukts wird ausdrücklich auf die Offenbarung der deutschen Patentanmeldung 102005041709.4 verwiesen. Insbesondere ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte flüssige Mittel A und B der Zusammensetzung:

A:

- 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und

B:

- 10 bis 75 Gew.% Gerüststoff(e);
- 25 bis 90 Gew.-% Wasser;

wobei das flüssige Mittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist, während des flüssige Mittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist, keines der Mittel A oder B mehr als 2 Gew.-% eines Bleichmittels enthält und eine erfindungsrelevante Amylase im Mittel A enthalten ist.

[0410] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine verbesserte Ausführungsform der deutschen nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung 102005041708.6, welche ebenfalls ein Kombinationsprodukt aus einem Verpackungsmittel und zwei voneinander getrennten flüssigen Mitteln beschreibt, wobei eines dieser Mittel ein Enzym oder mehrere Enzyme enthält. Diese Ausführungsform wird erfindungsgemäß dadurch verbessert, dass das Verpackungsmittel ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält, wobei eine erfindungsrelevante Amylase entweder in einer oder in beiden flüssigen Phasen enthalten ist. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, dass die erfindungsrelevante Amylase nur in einer der beiden flüssigen Phasen, vorzugsweise in der flüssigen Phase enthalten ist, welche einen pH-Wert (20°C) von maximal 9 und/oder nicht das Bleichmittel aufweist. Im Hinblick auf die möglichen Inhaltsstoffe der flüssigen Mittel des Kombinationsprodukts wird ausdrücklich auf die Offenbarung der deutschen Patentanmeldung 102005041708.6 verwiesen. Insbesondere ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte flüssige Mittel A und B der Zusammensetzung:

A:

- 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und

B:

- 10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e);
- 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser;
- 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel

wobei das flüssige Mittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 und eine erfindungsrelevante Amylase aufweist.

[0411] Überraschenderweise führt der Einsatz erfindungsrelevanter Amylasen zu erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche schon nach relativ kurzer Zeit hervorragende Waschergebnisse ergeben. So sind Wasch- oder Reinigungsmittel und insbesondere Textilwaschmittel bevorzugt, die in sogenannten Kurz-waschprogrammen beziehungsweise -reinigungsprogrammen eingesetzt werden und in derartigen Verfahren zu hervorragenden Leistungsergebnissen gegenüber herkömmlich zusammengesetzten Reinigungsmitteln beziehungsweise Textilwaschmitteln führen. Vor allem werden Textilwaschmittel bevorzugt, welche auf Waschgänge ausgerichtet sind, die weniger als 40 Minuten, vorzugsweise von weniger als 30 Minuten und besonders bevorzugt von weniger als 20 Minuten bedürfen.

[0412] Entsprechendes gilt auch insbesondere für den Einsatz von maschinellen Geschirrspülmitteln in kurzen Geschirrreinigungsprogrammen der maschinellen Geschirrspülmaschinen beziehungsweise für manuelle Geschirrspülmittel, welche üblicherweise nur kurz auf das zu spülende Geschirr einwirken können.

[0413] Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel bereits bei tieferen Temperaturen zu Ergebnissen beispielsweise in der Weißheit der gewaschenen Textilien oder in der Reinheit des gespülten Geschirrs führen, die bei der Anwendung herkömmlicher Mittel mit herkömmlichen Amylasen erst bei höheren Temperaturen oder sogar gar nicht erreicht werden. Daher sind insbesondere solche Waschmittel bevorzugt, welche in maschinellen Waschverfahren bereits bei 40°C oder weniger, besonders bevorzugt bei 30°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt 20°C oder weniger eingesetzt werden. Ebenso sind insbesondere derartige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, welche in maschinellen Spülverfahren bereits bei 50°C oder weniger, vorzugsweise bei 40°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt bei 30°C oder weniger eingesetzt werden.

[0414] Aus Gründen der Energiekostenersparnis erfreuen sich Mittel für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen beim Verbraucher zunehmender Beliebtheit.

[0415] Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellen Wasch- oder Reinigungsverfahren dar, in denen eine α-Amylase-Variante zur Wirkung kommt, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann: M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T2571 / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R.

[0416] Gemäß den bisherigen Ausführungen sind folgende Ausführungsformen dieses Gegenstands entsprechend bevorzugt:

- Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, wobei die α-Amylase-Variante durch zunehmend bevorzugt zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber einer mit der α-Amylase AA560 homologisierbaren Ausgangs-α-Amylase gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung

gemäß der α-Amylase AA560);

- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, wobei die α-Amylase-Variante folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560);
- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, wobei die α-Amylase von der α-Amylase AA560 oder einem Derivat davon abgeleitet werden kann und vorzugsweise von dieser selbst abgeleitet worden ist;
- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, wobei die α-Amylase in einer Konzentration von 0,000000005 bis 0,25 g pro l Waschflotte und zunehmend bevorzugt zu 0,0000000125 bis 0,05, zu 0,000000025 bis 0,0025 Gew.-%, zu 0,0000000375 bis 0,005 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00000004 bis 0,0036 g pro l Waschflotte zur Wirkung kommt, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,00001 bis 0,0036 g pro l Waschflotte und für Textilwaschmittel 0,0000045 bis 0,0016 g pro l Waschflotte umfaßt;
- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, gekennzeichnet durch eine oder mehrere oben ausführlich als erfindungsgemäß beschriebenen Inhaltsstoffkombinationen;
- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, gekennzeichnet durch eine vergleichsweise kurze Reinigungs- und/oder Waschzeit, hierunter besonders Textilwaschverfahren mit einem Waschgang von weniger als 40 min., vorzugsweise von weniger als 30 min., besonders bevorzugt von weniger als 20 min.
- erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsverfahren, gekennzeichnet durch eine vergleichsweise niedrige Reinigungs- und/oder Waschtemperatur, darunter für maschinelle Geschirrspülmittel vorzugsweise 50°C oder weniger, besonders bevorzugt 40°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt 30°C oder weniger, beziehungsweise für Textilwaschmittel vorzugsweise 40°C oder weniger, besonders bevorzugt 30°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt 20°C oder weniger.

[0417] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind also Wasch- oder Reinigungsverfahren, in welchen erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel zum Einsatz kommen.

[0418] Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt die Verwendung einer α-Amylase-Variante zum Waschen oder Reinigen dar, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann: M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R.

[0419] Vorzugsweise kommen dabei weitere wasch- oder reingungsaktive Substanzen wie oben beschrieben zur Wirkung.

[0420] Gemäß den bisherigen Ausführungen sind folgende Ausführungsformen dieses Gegenstands entsprechend bevorzugt:

- Erfindungsgemäße Verwendung, wobei die α-Amylase-Variante durch zunehmend bevorzugt zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber einer mit der α-Amylase AA560 homologisierbaren Ausgangs-α-Amylase gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560);
- erfindungsgemäße Verwendung, wobei die α-Amylase-Variante folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560);
- erfindungsgemäße Verwendung, wobei die α-Amylase von der α-Amylase AA560 oder einem Derivat davon abgeleitet werden kann und vorzugsweise von dieser selbst abgeleitet worden ist;
- erfindungsgemäße Verwendung, wobei die α-Amylase in einer Konzentration von 0,000000005 bis 0,25 g pro l Waschflotte und zunehmend bevorzugt zu 0,0000000125 bis 0,05, zu 0,000000025 bis 0,0025 Gew.-%, zu 0,0000000375 bis 0,005 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00000004 bis 0,0036 g pro l Waschflotte zur Wirkung kommt, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,00001 bis 0,0036 g pro l Waschflotte und für Textilwaschmittel 0,0000045 bis 0,0016 g pro l Waschflotte umfaßt;
- erfindungsgemäße Verwendung, gekennzeichnet durch eine oder mehrere der oben ausgeführten und als erfindungsgemäß bezeichneten Inhaltsstoffkombinationen;
- erfindungsgemäße Verwendung, gekennzeichnet durch eine vergleichsweise kurze Reinigungs- und/oder Waschzeit, hierunter für Textilwaschmittel auf einen Waschgang von weniger als 40 min., vorzugsweise von weniger als 30 min., besonders bevorzugt von weniger als 20 min.;
- erfindungsgemäße Verwendung, gekennzeichnet durch eine vergleichsweise niedrige Reinigungs- und/oder Waschtemperatur, darunter für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise 50°C oder weniger, besonders bevorzugt 40°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt 30°C oder weniger, beziehungsweise für das maschinelle Waschen von Textilien vorzugsweise 40°C oder weniger, besonders bevorzugt 30°C oder weniger und ganz besonders bevorzugt 20°C oder weniger.

[0421] Entsprechend den bisherigen Ausführungen besteht ein weiterer Erfindungsgegenstand in der Verwendung

einer erfindungrelevanten α-Amylase und/oder einer erfindungsgemäßen Inhaltsstoffkombinationen zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0422] Derartige Verwendungsmöglichkeiten leiten sich aus den oben zu den betreffenden Mitteln gemachten Ausführungen unmittelbar her. Hierbei werden insbesondere die mit den jeweiligen, oben erläuterten Kombinationen verbundenen vorteilhaften Wirkungen für den jeweils avisierten Wasch- beziehungsweise Reinigungszweck ausgenutzt.

Beispiele

Beispiel 1: Bleichehaltiges maschinelles Geschirrspülmittel

[0423] Gefäße mit harten, glatten Oberflächen wurden standardisiert mit einer Mischstärkeanschmutzung versehen und mit einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine gespült, und zwar bei 40°C mit dem Normalprogramm der Geschirrspülmaschine Typ Bosch® SGS 59 A 02. Pro Spülgang wurden jeweils 24,5 g Spülmittel verwendet. Die Wasserhärte betrug 16° deutscher Härte.

[0424] Als Spülmittel wurde eine handelsübliche Rezeptur für ein bleichehaltiges maschinelles Geschirrspülmittel für die jeweiligen Versuchsreihen mit den zu vergleichenden α-Amylasen Duramyl, der α-Amylase gemäß SEQ ID NO. 2 von WO 2005/108540 A1 und WO 2005/108537 A1 (WO) und einer erfindungswesentlichen α-Amylase (Erf.) versetzt. Die Einwaage an zusätzlicher Amylase betrug im Fall von Duramyl 0,009 Gew.-% und in den beiden anderen Fällen 0,006 Gew.-%.

[0425] Nach dem Spülen wurde der Abtrag der Anschmutzungen gravimetrisch in Prozent ermittelt. Dafür wurde die Differenz aus dem Gewicht des verschmutzten und anschließend gespülten Gefäßes und dem Anfangsgewicht des Gefäßes in Relation zu der Gewichtsdifferenz des nicht gespülten Gefäßes zum Anfangsgewicht gesetzt. Diese Relation kann als Prozent Abtrag angesehen werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden in folgender Tabelle 1 zusammengestellt. Angegeben sind dort die Mittelwerte aus jeweils 8 Messungen. Sie erlauben einen unmittelbaren Rückschluß auf den Beitrag des enthaltenen Enzyms auf die Reinigungsleistung des verwendeten Mittels.

Tabelle 1: Reinigungsleistung von bleichehaltigen maschinellen Geschirrspülmitteln bei einer Temperatur von 40°C.

Basisspülmittel mit	Abtrag in %
Duramyl	14
wo	72
Erf.	82

[0426] Wie diese Ergebnisse zeigen, lieferte das erfindungsgemäße bleichehaltige maschinelle Geschirrspülmittel eine signifikant bessere Leistung als ein gleichermaßen zusammensetztes maschinelles Geschirrspülmittel, welches herkömmliche Amylasen enthielt.

Beispiel 2: Bleichehaltiges Textilwaschmittel

[0427] Für dieses Beispiel wurden standardisiert mit Anschmutzungen versehene Textilien eingesetzt, die von dem Institut CFT (Center for Testmaterials, Vlaardingen, Niederlande) bezogen worden waren. Dabei wurde die Anschmutzung CS-27 (Kartoffelstärke auf Baumwolle) verwendet.

[0428] Mit diesem Testmaterial in 3,5 kg sauberer Füllwäsche (ebenfalls Baumwolle) wurden verschiedene Waschmittelrezepturen in einer handelsüblichen Waschmaschine (Miele® W 308 Novotronic; mit 1.200 Umdr./min) auf ihre Waschleistung hin untersucht. Dafürwurde in einer Flotte von 17 l, mit dem Koch-/Buntwäsche-Kurzprogramm bei 40°C und ca. 40 min Waschzeit gewaschen. Die Dosierung lag bei 100 g des jeweiligen Mittels + 0,1 Gew.-% Silikonöl. Die Wasserhärte betrug 16° deutscher Härte.

[0429] Als Kontroll-Waschmittel diente eine Waschmittel-Basis-Rezeptur folgender Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 4 % lineares Alkylbenzolsulfonat (Natrium-Salz), 4 % C_{12}-C_{18}-Fettalkoholsulfat (Natrium-Salz), 5,5 % C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 7 EO, 1 % Natrium-Seife, 11 % Natriumcarbonat, 2,5 % amorphes Natriumdisilikat, 20 % Natriumperborat-Tetrahydrat, 5,5 % TAED, 25 % Zeolith A, 4,5 % polymeres Polycarboxylat (Sokalan CP5®), 0,5 % Phosphonat, 2,5 % Schauminhibitorgranulat, 5 % Natriumsulfat, Rest: Wasser, optischer Aufheller, Salze. Sie wurde für die verschiedenen Versuchsreihen so mit α-Amylase versetzt, daß sich jeweils eine Amylase-Endkonzentration von 0,0027 Gew.-% an Enzymprotein im Mittel ergab. Es wurden die α-Amylasen Termamyl und wiederum die α-Amylase gemäß SEQ ID NO. 2 von WO 2005/108540 A1 und WO 2005/108537 A1 (WO) und eine erfindungsrelevante α-Amylase (Erf.) getestet.

[0430] Nach dem Waschen wurde der Weißgrad der gewaschenen Textilien im Vergleich zu dem von Bariumsulfat gemessen, der auf 100 % normiert worden war. Die Farbwertmessung erfolgte an einem Spektrometer Minolta X-Rite an der Normlichtart D65, 10°. Die erhaltenen Ergebnisse werden als Prozent Remission, das heißt als Prozentangaben im Vergleich zu Bariumsulfat zusammen mit den jeweiligen Anfangswerten in folgender Tabelle 2 zusammengestellt. Dort sind jeweils die Mittelwerte aus jeweils 3 Messungen angegeben. Sie erlauben einen unmittelbaren Rückschluß auf den Beitrag des enthaltenen Enzyms zur Waschleistung des verwendeten Mittels.

Tabelle 2: Waschverfahren bei einer Temperatur von 40°C

Basiswaschmittel mit	Remission
Anfangswert	44,1
Kontrolle ohne Amylase	54,0
Termamyl	61,4
wo	69,5
Erf.	72,3
LSD (99%)	1,3

[0431] Wie diese Ergebnisse zeigen, lieferte das erfindungsgemäße bleichehaltige Waschmittel ein signifikant besseres Ergebnis als die Vergleichswaschmittel. Dies war um so überraschender, als bereits nach der kurzen Waschzeit von 40 Minuten eine deutliche Überlegenheit des erfindungsgemäßen Mittels gegenüber den Vergleichsmitteln erreicht wurde.

Beispiel 3: Waschverfahren bei 30°C

[0432] Beispiel 2 wurde unter ansonsten identischen Bedingungen und mit denselben Rezepturen wiederholt, wobei die Rezepturen gewählt wurden, die Termamyl beziehungsweise die erfindungsrelevante Amylase (Erf.) enthielten. Die einzige Variation bestand darin, daß in Beispiel 3 als Waschtemperatur 30°C gewählt wurde.

[0433] In Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Beispiel 2 lieferte das erfindungsgemäße Waschmittel mit der erfindungsrelevanten Amylase ein deutlich besseres Waschergebnis als das Waschmittel, welches Termamyl enthielt.

[0434] Überraschenderweise und entgegen den Ergebnissen für das Termamyl-haltige Waschmittel erzielte das erfindungsgemäße Waschmittel bei 30°C eine höhere Waschleistung als bei 40°C.

Beispiel 4: Maschinelles Geschirrspülverfahren bei niedrigen Temperaturen

[0435] Beispiel 1 wurde mit deutlich geringeren Amylasekonzentrationen und bei unterschiedlichen Temperaturen aber unter ansonsten identischen Bedingungen wiederholt. Hierfür wurden wie in Beispiel 1 beschriebene Rezepturen mit jeweils 0,0048 Gew.-% der α-Amylasen gemäß SEQ ID NO. 2 von WO 2005/108540 A1 und WO 2005/108537 A1 (WO) beziehungsweise der erfindungsrelevanten α-Amylase der vorliegenden Anmeldung (Erf.) hergestellt. Diese Rezepturen zeigten bei den beiden getesteten Reinigungstemperaturen von 40°C und von 55°C die in folgender Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse:

Tabelle 3: Reinigungsverfahren mit bleichehaltigen maschinellen Geschirrspülmitteln bei Temperaturen von 40°C und 55°C.

Basisspülmittel mit	Abtrag in % bei 40°C	Abtrag in % bei 55°C
wo	56,2	64,2
Erf.	75,9	99,9

[0436] Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten bei beiden getesteten Temperaturen, überraschenderweise auch schon bei einer niedrigen Temperatur von 40°C eine deutlich bessere Reinigungsleistung als die Vergleichsmittel.

Beschreibung der Figuren

[0437]

Figur 1:	Alignment der Aminosäuresequenzen im Stand der Technik etablierter α-Amylasen
Darin bedeuten: BLA:	Termamyl; die α-Amylase aus *B. licheniformis*;
AMY1048:	α-Amylase aus *B. flavothermus* gemäß WO 2005/001064 A
BSG:	α-Amylase aus *B. stearothermophilus;*
BAN:	α-Amylase aus *B. amyloliquefaciens*;
B.sp.K38:	α-Amylase aus *Bacillus spec.* KSM-K38(FERM BP 6946) gemäß EP 1022334 A2
AAI-10:	α-Amylase aus *Bacillus sp.* DSM 12651 gemäß WO 00/60058 A2
SP722:	α-Amylase SP722 aus *Bacillus sp.* NCIB 12513 gemäß WO 99/23211 A1
SP690:	α-Amylase SP690 aus *Bacillus sp.* NCIB 12512 gemäß WO99/23211A1
AA560:	α-Amylase AA560, wie sie in der Anmeldung WO 00/60060 A2 insbesondere auchüber ihre Aminosäuresequenz definiert ist; das Referenzenzym der vorliegenden Anmeldung;
Amrk385:	α-Amylase Amrk385 aus *Bacillus sp.* gemäß WO 01/64852 A1
B.sp.707:	α-Amylase aus *Bacillus sp.* #707 gemäß Tsukamoto et al. (Biochem. Biophys. Res., Comm. (1988), 151(1), 25-31)
B.sp.7-7:	α-Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368)
KSM-AP1378:	α-Amylase aus dem alkaliphilen *Bacillus sp.* KSM-AP1378 (FERM BP-3048) gemäß EP 670367 A1 und WO 97/00324 A1.

SEQUENCE LISTING

<110> Henkel AG & Co. KGaA

<120> Wasch- oder Reinigungsmittel mit spezieller Amylase

<130> H 06954-I

<150> DE 102005062984
<151> 2005-12-28

<150> DE 102006038448
<151> 2006-08-16

<160> 38

<170> PatentIn version 3.3

<210> 1
<211> 1629
<212> DNA
<213> Arthrobacter nicotianiae (DSMZ-ID 96-878)

<220>
<221> gene
<222> (1)..(1629)
<223> Choline oxidase (KC2)

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1626)

<400> 1

```
acg aga aag ggc gaa aaa ttg aac att gaa aag aag gac ttc gac tac       48
Thr Arg Lys Gly Glu Lys Leu Asn Ile Glu Lys Lys Asp Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

att gtg atc ggc ggc ggt tct gcc ggc gct gcg gtg gct tct cgc ctg       96
Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ser Arg Leu
            20                  25                  30

agc gag gat cca tcg gtg agt gtt gca ctg gtt gaa gca ggt ccc gac      144
Ser Glu Asp Pro Ser Val Ser Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45

gac cgc ggc tac gat gaa gtg ctg cag ctg gac cgc tgg atg gaa ctg      192
Asp Arg Gly Tyr Asp Glu Val Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

ctg gaa tcc ggc ttg gac tgg gac tac ccg atc gaa ccg cag gaa aac      240
Leu Glu Ser Gly Leu Asp Trp Asp Tyr Pro Ile Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

ggc aac tcg ttc atg cgc cat gcc cgt gcc aag gtc atg ggc ggc tgc      288
Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

tcc agc cac aac tcc tgc atc gcc ttc tgg gcg ccg cgt gag gac ctt      336
Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110
```

```
gac gag tgg gag tcg aag ttc ggc gcc acc ggc tgg aac tcc gag atg      384
Asp Glu Trp Glu Ser Lys Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met
        115                 120                 125

gcc tac cgc ctg tac aag aag ctg gaa acc aat gag gac gcc gga ccg      432
Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro
    130                 135                 140

gat gca ccg cac cac ggc gac tcg ggc ccg gtc aag ctg atg aac gtg      480
Asp Ala Pro His His Gly Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

ccg ccg gtg gac ccc tgc ggc gtg gca atc ctg gac gcc gcc gag cag      528
Pro Pro Val Asp Pro Cys Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln
                165                 170                 175

gca ggc atc ccg cgc gcc aag ttc aac aac aac gag acg gtc atc aac      576
Ala Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

ggc gcg aac ttc ttc cag atc aac cgc ctg ccg gac ggc acc cgt gcc      624
Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala
        195                 200                 205

tcc tcc tcg gtc tcc tac atc cac ccg atc gag gga cgc gag aac ttc      672
Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

ttc ctg ctc acc gga ctg cag gcg cgc aag ctg aac ttc gac gcc gac      720
Phe Leu Leu Thr Gly Leu Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

aag cgc tgc acc ggc gtg gac gtg gtg gac ggg gcc ttc ggc cgc acc      768
Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

gtg acg ctg aac gcc gcc cgc gag gtc gtc gtc tcc gcc ggc gcc att      816
Val Thr Leu Asn Ala Ala Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile
            260                 265                 270

gac tcg ccg aag ctg ctg atg ctc tcc ggc atc gga cct gcc gaa cac      864
Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285

ctc aag gag gtc ggc gtc gag gtg ctt gtc gac gct cca ggc gtg ggc      912
Leu Lys Glu Val Gly Val Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

gaa cac ctg cag gac cac ccg gaa ggc gtg atc cag tgg gag gct aag      960
Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

aag ccg atg gtt gaa acc tcc acc cag tgg tgg gaa atc ggc atc ttc     1008
Lys Pro Met Val Glu Thr Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

gca ccg acc cag gaa ggc ctc gac cgt ccg gat ctg atg atg cac tac     1056
Ala Pro Thr Gln Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350
```

```
ggt tcg gtg ccc ttc gac atg cac acc ctg cgt tgg ggt tac ccg acc     1104
Gly Ser Val Pro Phe Asp Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

agc gag aac acc ttc tgc ctg acc ccg aat gtc acc cat gcg aag tcg     1152
Ser Glu Asn Thr Phe Cys Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser
    370                 375                 380

cgc ggc acc gtg cgc ctg cgc agc tgc gac ttc agc gac aag ccg aag     1200
Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Cys Asp Phe Ser Asp Lys Pro Lys
385                 390                 395                 400

gtc gac cct cgc tac ttc acc gat cca gag ggc cac gac gcc cgg gtc     1248
Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Ala Arg Val
                405                 410                 415

atg acc ttc ggc atc cgc aag gcc cgc gag atc gtc gcc cag tcg ccg     1296
Met Thr Phe Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Val Ala Gln Ser Pro
            420                 425                 430

atg gca gag tgg gct ggc gag gag cag ttc ccg ggc aag gac gtg cag     1344
Met Ala Glu Trp Ala Gly Glu Glu Gln Phe Pro Gly Lys Asp Val Gln
        435                 440                 445

act gac gaa gag atc ttc gac tac ctg cgc cgc tgc cac aac act gtc     1392
Thr Asp Glu Glu Ile Phe Asp Tyr Leu Arg Arg Cys His Asn Thr Val
    450                 455                 460

tac cac ccg gct ggt tcg gtg cgc atg ggc gcc gag gac gat gtg atg     1440
Tyr His Pro Ala Gly Ser Val Arg Met Gly Ala Glu Asp Asp Val Met
465                 470                 475                 480

agc ccg ctg gat ccg cag ctg cgg gtc aag gga gtc tcg ggc ctg cgc     1488
Ser Pro Leu Asp Pro Gln Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

gtg gcc gac gct tcg gtg atg ccg gag ctg gtc acc gtg aac ccg aac     1536
Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu Leu Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510

atc acg gtg atg atg atc ggt gaa cgc tgc gcc gag ctg att cag gaa     1584
Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Glu Leu Ile Gln Glu
        515                 520                 525

aac cct gtg gaa gcc cgc cag agc gaa ctg gtt agc gaa gcc tag         1629
Asn Pro Val Glu Ala Arg Gln Ser Glu Leu Val Ser Glu Ala
    530                 535                 540
```

<210> 2
<211> 542
<212> PRT
<213> Arthrobacter nicotianiae (DSMZ-ID 96-878)

<400> 2

```
Thr Arg Lys Gly Glu Lys Leu Asn Ile Glu Lys Lys Asp Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ser Arg Leu
```

```
                20                  25                  30

Ser Glu Asp Pro Ser Val Ser Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45

Asp Arg Gly Tyr Asp Glu Val Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

Leu Glu Ser Gly Leu Asp Trp Asp Tyr Pro Ile Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110

Asp Glu Trp Glu Ser Lys Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met
        115                 120                 125

Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro
    130                 135                 140

Asp Ala Pro His His Gly Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

Pro Pro Val Asp Pro Cys Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln
                165                 170                 175

Ala Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala
        195                 200                 205

Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

Phe Leu Leu Thr Gly Leu Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

Val Thr Leu Asn Ala Ala Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile
            260                 265                 270
```

```
Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285

Leu Lys Glu Val Gly Val Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

Lys Pro Met Val Glu Thr Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

Ala Pro Thr Gln Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350

Gly Ser Val Pro Phe Asp Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

Ser Glu Asn Thr Phe Cys Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser
    370                 375                 380

Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Cys Asp Phe Ser Asp Lys Pro Lys
385                 390                 395                 400

Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Ala Arg Val
                405                 410                 415

Met Thr Phe Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Val Ala Gln Ser Pro
            420                 425                 430

Met Ala Glu Trp Ala Gly Glu Glu Gln Phe Pro Gly Lys Asp Val Gln
        435                 440                 445

Thr Asp Glu Glu Ile Phe Asp Tyr Leu Arg Arg Cys His Asn Thr Val
    450                 455                 460

Tyr His Pro Ala Gly Ser Val Arg Met Gly Ala Glu Asp Asp Val Met
465                 470                 475                 480

Ser Pro Leu Asp Pro Gln Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu Leu Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510
```

```
Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Glu Leu Ile Gln Glu
        515                 520                 525

Asn Pro Val Glu Ala Arg Gln Ser Glu Leu Val Ser Glu Ala
    530                 535                 540
```

<210> 3
<211> 1650
<212> DNA
<213> Arthrobacter aurescens (ATCC 13344)

<220>
<221> gene
<222> (1)..(1650)
<223> Choline oxidase

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1650)

<400> 3

```
atg cac gtc gac aat att gag aac ctc agc gag cgc ggg ttc gat tac       48
Met His Val Asp Asn Ile Glu Asn Leu Ser Glu Arg Gly Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

atc gtc atc ggc gga gga tct gcc ggg gct gcc gtc gcc gcc cgg ctg       96
Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ala Arg Leu
            20                  25                  30

agc gag gac ccc gcc gtt acc gtt gcc ctg gtg gaa gcc ggc ccg gat      144
Ser Glu Asp Pro Ala Val Thr Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45

gac cgg aac ctc ccg gaa atc ctg caa ttg gac cgg tgg atg gaa ctg      192
Asp Arg Asn Leu Pro Glu Ile Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

ctg gaa tcg ggg tac gac tgg gac tac ccg gtg gaa ccg cag gag aac      240
Leu Glu Ser Gly Tyr Asp Trp Asp Tyr Pro Val Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

ggc aac tca ttc atg cgc cac gcc cgc gcc aag gtg atg ggc ggc tgt      288
Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

tcc agc cac aat tcc tgc atc gct ttc tgg gct ccc cgg gag gac ctg      336
Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110

gat gag tgg gag tcc aag tac ggt gcc acc ggt tgg aac gct gcc gcg      384
Asp Glu Trp Glu Ser Lys Tyr Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ala Ala Ala
        115                 120                 125

gcc tgg cct ttg tat cag cgc ttg gaa agc aac gag gac gct ggc ccg      432
Ala Trp Pro Leu Tyr Gln Arg Leu Glu Ser Asn Glu Asp Ala Gly Pro
    130                 135                 140
```

```
gat gcc cca cat cac ggc cat gat ggt ccg gtg cac ctg atg aac gtt      480
Asp Ala Pro His His Gly His Asp Gly Pro Val His Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

cct ccg aat gat ccg gcc ggg gtt gcg ctc ctg gac gcc tgt gag cag      528
Pro Pro Asn Asp Pro Ala Gly Val Ala Leu Leu Asp Ala Cys Glu Gln
                165                 170                 175

agc ggc att ccc cgg gca aag ttc aac gac ggc acc aca gtg atc aac      576
Ser Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asp Gly Thr Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

ggc gct aat ttc ttc cag atc aac cgc cgt tcg gac ggt acg cgt tcc      624
Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Arg Ser Asp Gly Thr Arg Ser
        195                 200                 205

tcc agt tct gtt tcc tac att cac ccc atc atg gct cgc gaa aac ttc      672
Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Met Ala Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

acg ctg ttg acc ggc ctg cgt gcc cgc caa ctg gtg ttc gac gcg gac      720
Thr Leu Leu Thr Gly Leu Arg Ala Arg Gln Leu Val Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

aag cgt tgc acc ggc gtc gac gtc gtt gac tct gcc ttc ggc agg aca      768
Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Ser Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

cac agg ctc acc gcg cag cgc gag gtc atc ctc tcc acg ggc gcc att      816
His Arg Leu Thr Ala Gln Arg Glu Val Ile Leu Ser Thr Gly Ala Ile
            260                 265                 270

gat tcc ccc aag ctg ctc atg ctt tcc gga atc ggc ccg gcc gag cac      864
Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285

ctg gct caa cat ggc atc gag gtg gtg gtg gac tcc ccc ggt gtt ggc      912
Leu Ala Gln His Gly Ile Glu Val Val Val Asp Ser Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

gag cat ctg cag gac cac ccg gag ggc gtg gtg cag ttc gag gcc aag      960
Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Val Gln Phe Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

cag ccc atg gtt cag tcg tcc acc caa tgg tgg gag atc ggc atc ttc     1008
Gln Pro Met Val Gln Ser Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

act ccc acc gag gag gga ctg gac cgc ccg gac ctg atg atg cac tac     1056
Thr Pro Thr Glu Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350

ggc tcc gtg ccg ttc gac atg aac acc ctc cgc tac ggt tac ccc acc     1104
Gly Ser Val Pro Phe Asp Met Asn Thr Leu Arg Tyr Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

acg gag aac ggc ttc agc ctt acc ccg aac gtc acg cac gcc cgt tcc     1152
Thr Glu Asn Gly Phe Ser Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Arg Ser
    370                 375                 380

cgc ggg acc gtc cgt ttg cgc agc agg gac ttc cgc gac aag ccc atg     1200
```

```
Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Arg Asp Phe Arg Asp Lys Pro Met
385                 390                 395                 400

gtg gac ccg cgg tac ttc acc gat ccc gag ggg cac gac atg cgc gtc     1248
Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Met Arg Val
                405                 410                 415

atg gtg gcc ggc atc cgc aag gcc cgg gaa atc gcg gct cag ccg gcc     1296
Met Val Ala Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Ala Ala Gln Pro Ala
            420                 425                 430

atg gcc gag tgg acc gga cgg gag ctc tcc ccc gga atc gag gcc cag     1344
Met Ala Glu Trp Thr Gly Arg Glu Leu Ser Pro Gly Ile Glu Ala Gln
        435                 440                 445

act gat gag gag ctt cag gac tac atc cgc aaa acc cac aac acc gtc     1392
Thr Asp Glu Glu Leu Gln Asp Tyr Ile Arg Lys Thr His Asn Thr Val
    450                 455                 460

tac cac ccc gtc ggt acc gtc cgc atg ggc ccg gtg gag gac ccc atg     1440
Tyr His Pro Val Gly Thr Val Arg Met Gly Pro Val Glu Asp Pro Met
465                 470                 475                 480

tct ccc ttg gat ccg gag ctg cgt gtc aaa ggc gtc agc ggc cta cgg     1488
Ser Pro Leu Asp Pro Glu Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

gtg gca gac gcc tcc gtg atg ccc gaa cac gtc aca gtg aac ccc aac     1536
Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu His Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510

atc acc gtg atg atg atc ggc gag cgc tgt gct gat ctc atc aaa gcc     1584
Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Asp Leu Ile Lys Ala
        515                 520                 525

cgg ctg ggt gcc agc cgg gtg gag gaa acc acg acg acg gag gcg gac     1632
Arg Leu Gly Ala Ser Arg Val Glu Glu Thr Thr Thr Thr Glu Ala Asp
    530                 535                 540

ttc agc ttg tcc cac gcc                                            1650
Phe Ser Leu Ser His Ala
545                 550
```

<210> 4
<211> 550
<212> PRT
<213> Arthrobacter aurescens (ATCC 13344)

<400> 4

```
Met His Val Asp Asn Ile Glu Asn Leu Ser Glu Arg Gly Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ala Arg Leu
            20                  25                  30

Ser Glu Asp Pro Ala Val Thr Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45
```

```
Asp Arg Asn Leu Pro Glu Ile Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

Leu Glu Ser Gly Tyr Asp Trp Asp Tyr Pro Val Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110

Asp Glu Trp Glu Ser Lys Tyr Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ala Ala Ala
        115                 120                 125

Ala Trp Pro Leu Tyr Gln Arg Leu Glu Ser Asn Glu Asp Ala Gly Pro
    130                 135                 140

Asp Ala Pro His His Gly His Asp Gly Pro Val His Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

Pro Pro Asn Asp Pro Ala Gly Val Ala Leu Leu Asp Ala Cys Glu Gln
                165                 170                 175

Ser Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asp Gly Thr Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Arg Ser Asp Gly Thr Arg Ser
        195                 200                 205

Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Met Ala Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

Thr Leu Leu Thr Gly Leu Arg Ala Arg Gln Leu Val Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Ser Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

His Arg Leu Thr Ala Gln Arg Glu Val Ile Leu Ser Thr Gly Ala Ile
            260                 265                 270

Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285
```

```
Leu Ala Gln His Gly Ile Glu Val Val Val Asp Ser Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Val Gln Phe Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

Gln Pro Met Val Gln Ser Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

Thr Pro Thr Glu Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350

Gly Ser Val Pro Phe Asp Met Asn Thr Leu Arg Tyr Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

Thr Glu Asn Gly Phe Ser Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Arg Ser
    370                 375                 380

Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Arg Asp Phe Arg Asp Lys Pro Met
385                 390                 395                 400

Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Met Arg Val
                405                 410                 415

Met Val Ala Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Ala Ala Gln Pro Ala
            420                 425                 430

Met Ala Glu Trp Thr Gly Arg Glu Leu Ser Pro Gly Ile Glu Ala Gln
        435                 440                 445

Thr Asp Glu Glu Leu Gln Asp Tyr Ile Arg Lys Thr His Asn Thr Val
    450                 455                 460

Tyr His Pro Val Gly Thr Val Arg Met Gly Pro Val Glu Asp Pro Met
465                 470                 475                 480

Ser Pro Leu Asp Pro Glu Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu His Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510

Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Asp Leu Ile Lys Ala
        515                 520                 525
```

```
Arg Leu Gly Ala Ser Arg Val Glu Glu Thr Thr Thr Thr Glu Ala Asp
    530                 535                 540

Phe Ser Leu Ser His Ala
545                 550
```

<210> 5
<211> 1650
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Hybrid choline oxidase

<220>
<221> gene
<222> (1)..(1650)
<223> Choline oxidase

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1650)

<400> 5

```
atg cac gtc gac aat att gag aac ctc agc gag cgc ggg ttc gat tac       48
Met His Val Asp Asn Ile Glu Asn Leu Ser Glu Arg Gly Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

atc gtc atc ggc gga gga tct gcc ggg gct gcc gtc gcc gcc cgg ctg       96
Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ala Arg Leu
            20                  25                  30

agc gag gac ccc gcc gtt acc gtt gcc ctg gtg gaa gcc ggc ccg gat      144
Ser Glu Asp Pro Ala Val Thr Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45

gac cgg aac ctc ccg gaa atc ctg caa ttg gac cgg tgg atg gaa ctg      192
Asp Arg Asn Leu Pro Glu Ile Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

ctg gaa tcg ggg tac gac tgg gac tac ccg gtg gaa ccg cag gag aac      240
Leu Glu Ser Gly Tyr Asp Trp Asp Tyr Pro Val Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

ggc aac tca ttc atg cgc cac gcc cgc gcc aag gtc atg ggc ggc tgc      288
Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

tcc agc cac aac tcc tgc atc gcc ttc tgg gcg ccg cgt gag gac ctt      336
Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110

gac gag tgg gag tcg aag ttc ggc gcc acc ggc tgg aac tcc gag atg      384
Asp Glu Trp Glu Ser Lys Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met
        115                 120                 125

gcc tac cgc ctg tac aag aag ctg gaa acc aat gag gac gcc gga ccg      432
Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro
```

```
    130                 135                 140

gat gca ccg cac cac ggc gac tcg ggc ccg gtc aag ctg atg aac gtg      480
Asp Ala Pro His His Gly Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

ccg ccg gtg gac ccc tgc ggc gtg gca atc ctg gac gcc gcc gag cag      528
Pro Pro Val Asp Pro Cys Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln
                165                 170                 175

gca ggc atc ccg cgc gcc aag ttc aac aac aac gag acg gtc atc aac      576
Ala Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

ggc gcg aac ttc ttc cag atc aac cgc ctg ccg gac ggc acc cgt gcc      624
Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala
        195                 200                 205

tcc tcc tcg gtc tcc tac atc cac ccg atc gag gga cgc gag aac ttc      672
Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

ttc ctg ctc acc gga ctg cag gcg cgc aag ctg aac ttc gac gcc gac      720
Phe Leu Leu Thr Gly Leu Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

aag cgc tgc acc ggc gtg gac gtg gtg gac ggg gcc ttc ggc cgc acc      768
Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

gtg acg ctg aac gcc gcc cgc gag gtc gtc gtc tcc gcc ggc gcc att      816
Val Thr Leu Asn Ala Ala Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile
            260                 265                 270

gac tcg ccg aag ctg ctg atg ctc tcc ggc atc gga cct gcc gaa cac      864
Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285

ctc aag gag gtc ggc gtc gag gtg ctt gtc gac gct cca ggc gtg ggc      912
Leu Lys Glu Val Gly Val Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

gaa cac ctg cag gac cac ccg gaa ggc gtg atc cag tgg gag gct aag      960
Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

aag ccg atg gtt gaa acc tcc acc cag tgg tgg gaa atc ggc atc ttc     1008
Lys Pro Met Val Glu Thr Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

gca ccg acc cag gaa ggc ctc gac cgt ccg gat ctg atg atg cac tac     1056
Ala Pro Thr Gln Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350

ggt tcg gtg ccc ttc gac atg cac acc ctg cgt tgg ggt tac ccg acc     1104
Gly Ser Val Pro Phe Asp Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

agc gag aac acc ttc tgc ctg acc ccg aat gtc acc cat gcg aag tcg     1152
Ser Glu Asn Thr Phe Cys Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser
    370                 375                 380
```

```
cgc ggc acc gtg cgc ctg cgc agc agg gac ttc cgc gac aag ccc atg     1200
Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Arg Asp Phe Arg Asp Lys Pro Met
385                 390                 395                 400

gtg gac ccg cgg tac ttc acc gat ccc gag ggg cac gac atg cgc gtc     1248
Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Met Arg Val
                405                 410                 415

atg gtg gcc ggc atc cgc aag gcc cgg gaa atc gcg gct cag ccg gcc     1296
Met Val Ala Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Ala Ala Gln Pro Ala
            420                 425                 430

atg gcc gag tgg acc gga cgg gag ctc tcc ccc gga atc gag gcc cag     1344
Met Ala Glu Trp Thr Gly Arg Glu Leu Ser Pro Gly Ile Glu Ala Gln
        435                 440                 445

act gat gag gag ctt cag gac tac atc cgc aaa acc cac aac acc gtc     1392
Thr Asp Glu Glu Leu Gln Asp Tyr Ile Arg Lys Thr His Asn Thr Val
    450                 455                 460

tac cac ccc gtc ggt acc gtc cgc atg ggc ccg gtg gag gac ccc atg     1440
Tyr His Pro Val Gly Thr Val Arg Met Gly Pro Val Glu Asp Pro Met
465                 470                 475                 480

tct ccc ttg gat ccg gag ctg cgt gtc aaa ggc gtc agc ggc cta cgg     1488
Ser Pro Leu Asp Pro Glu Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

gtg gca gac gcc tcc gtg atg ccc gaa cac gtc aca gtg aac ccc aac     1536
Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu His Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510

atc acc gtg atg atg atc ggc gag cgc tgt gct gat ctc atc aaa gcc     1584
Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Asp Leu Ile Lys Ala
        515                 520                 525

cgg ctg ggt gcc agc cgg gtg gag gaa acc acg acg acg gag gcg gac     1632
Arg Leu Gly Ala Ser Arg Val Glu Glu Thr Thr Thr Thr Glu Ala Asp
    530                 535                 540

ttc agc ttg tcc cac gcc                                            1650
Phe Ser Leu Ser His Ala
545                 550
```

<210> 6
<211> 550
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 6

```
Met His Val Asp Asn Ile Glu Asn Leu Ser Glu Arg Gly Phe Asp Tyr
1               5                   10                  15

Ile Val Ile Gly Gly Gly Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ala Arg Leu
```

```
                20                  25                  30

Ser Glu Asp Pro Ala Val Thr Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp
        35                  40                  45

Asp Arg Asn Leu Pro Glu Ile Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu
    50                  55                  60

Leu Glu Ser Gly Tyr Asp Trp Asp Tyr Pro Val Glu Pro Gln Glu Asn
65                  70                  75                  80

Gly Asn Ser Phe Met Arg His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys
                85                  90                  95

Ser Ser His Asn Ser Cys Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu
            100                 105                 110

Asp Glu Trp Glu Ser Lys Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met
        115                 120                 125

Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro
    130                 135                 140

Asp Ala Pro His His Gly Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val
145                 150                 155                 160

Pro Pro Val Asp Pro Cys Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln
                165                 170                 175

Ala Gly Ile Pro Arg Ala Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn
            180                 185                 190

Gly Ala Asn Phe Phe Gln Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala
        195                 200                 205

Ser Ser Ser Val Ser Tyr Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe
    210                 215                 220

Phe Leu Leu Thr Gly Leu Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp
225                 230                 235                 240

Lys Arg Cys Thr Gly Val Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr
                245                 250                 255

Val Thr Leu Asn Ala Ala Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile
            260                 265                 270
```

```
Asp Ser Pro Lys Leu Leu Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His
        275                 280                 285

Leu Lys Glu Val Gly Val Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly
    290                 295                 300

Glu His Leu Gln Asp His Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys
305                 310                 315                 320

Lys Pro Met Val Glu Thr Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe
                325                 330                 335

Ala Pro Thr Gln Glu Gly Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr
            340                 345                 350

Gly Ser Val Pro Phe Asp Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr
        355                 360                 365

Ser Glu Asn Thr Phe Cys Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser
    370                 375                 380

Arg Gly Thr Val Arg Leu Arg Ser Arg Asp Phe Arg Asp Lys Pro Met
385                 390                 395                 400

Val Asp Pro Arg Tyr Phe Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Met Arg Val
                405                 410                 415

Met Val Ala Gly Ile Arg Lys Ala Arg Glu Ile Ala Ala Gln Pro Ala
            420                 425                 430

Met Ala Glu Trp Thr Gly Arg Glu Leu Ser Pro Gly Ile Glu Ala Gln
        435                 440                 445

Thr Asp Glu Glu Leu Gln Asp Tyr Ile Arg Lys Thr His Asn Thr Val
    450                 455                 460

Tyr His Pro Val Gly Thr Val Arg Met Gly Pro Val Glu Asp Pro Met
465                 470                 475                 480

Ser Pro Leu Asp Pro Glu Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg
                485                 490                 495

Val Ala Asp Ala Ser Val Met Pro Glu His Val Thr Val Asn Pro Asn
            500                 505                 510
```

```
Ile Thr Val Met Met Ile Gly Glu Arg Cys Ala Asp Leu Ile Lys Ala
        515                 520                 525

Arg Leu Gly Ala Ser Arg Val Glu Glu Thr Thr Thr Thr Glu Ala Asp
    530                 535                 540

Phe Ser Leu Ser His Ala
545                 550
```

<210> 7
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant L89S/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant L89S/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 7

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac acc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gta      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg act aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
```

```
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtt gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg gac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 8
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 8

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30
```

```
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270
```

Ala Gln

<210> 9
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 9

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                  10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac acc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gta      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc ttg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg act aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtt gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
```

```
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg gac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 10
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 10

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60
```

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65 70 75 80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
100 105 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
115 120 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
130 135 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145 150 155 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
165 170 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
180 185 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
195 200 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
210 215 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225 230 235 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
245 250 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

Ala Gln

<210> 11
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58A/L89S/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant T58A/L89S/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 11

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac gcc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gta      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190
```

```
gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg gac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 12
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 12

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
```

100 105 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
115 120 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
130 135 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145 150 155 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
165 170 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
180 185 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
195 200 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
210 215 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225 230 235 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
245 250 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

Ala Gln

<210> 13
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58A/G117D/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant T58A/G117D/L216W/N217D of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 13

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                  10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac gcc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gta      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc ttg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac gac atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Asp Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg gac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220
```

```
cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 14
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 14

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

Ala Thr Thr Asn Asp Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140
```

```
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asp Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

Ala Gln
```

<210> 15
<211> 822
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58A/L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(822)
<223> Variant T58A/L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 15

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15
```

```
cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat      96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca     144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac gcc gac ggc aac gga cac ggc     192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gtt     240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg aat     288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg     336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca     384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga     432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac     480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt     528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga     576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac     624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg aac gga acg tca atg gct tct cct     672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt     720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg     768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc     816
```

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

gct caa 822
Ala Gln

<210> 16
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 16

Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1 5 10 15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
35 40 45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
50 55 60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65 70 75 80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
100 105 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
115 120 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
130 135 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145 150 155 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
165 170 175

```
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

Ala Gln
```

<210> 17
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58A/L89S/N96D/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant T58A/L89S/N96D/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 17

```
gcg cag acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc cag gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac gcc gac ggc aac gga cac ggc      192
```

```
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctc gac aat aca acg ggt gtt      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg gat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asp
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gcg aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg aac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 18

<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 18

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                  10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205
```

```
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

Ala Gln
```

<210> 19
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58A/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant T58A/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 19

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac gcc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gtt      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc ttg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
```

```
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg aac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 20
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 20

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                  10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Ala Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
```

245 250 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

Ala Gln

<210> 21
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant T58Q/L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant T58Q/L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 21

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg   48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat   96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca  144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac cag gac ggc aac gga cac ggc  192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Gln Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gtt  240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg aat  288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg  336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca  384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125
```

```
tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160

acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg aac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 22
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 22

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
```

35 40 45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Gln Asp Gly Asn Gly His Gly
50 55 60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65 70 75 80

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
100 105 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
115 120 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
130 135 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145 150 155 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
165 170 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
180 185 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
195 200 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
210 215 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225 230 235 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
245 250 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

Ala Gln

<210> 23
<211> 824
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Variant L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> gene
<222> (1)..(824)
<223> Variant L89S/L216W of Subtilisin Carlsberg

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(822)

<400> 23

```
gcg caa acc gtt cct tac ggc att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg       48
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                  10                  15

cag gct caa ggc ttt aag gga gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat       96
Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

aca gga atc caa gct tct cat ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca      144
Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

agc ttt gtg gct ggc gaa gct tat aac acc gac ggc aac gga cac ggc      192
Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

aca cat gtt gcc ggt aca gta gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gtt      240
Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80

tta ggc gtt gcg cca agc gta tcc tcg tac gcg gtt aaa gta ctg aat      288
Leu Gly Val Ala Pro Ser Val Ser Ser Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn
                85                  90                  95

tca agc gga agc gga tca tac agc ggc att gta agc gga atc gag tgg      336
Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
            100                 105                 110

gcg aca aca aac ggc atg gat gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca      384
Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
        115                 120                 125

tca ggc tcg aca gcg atg aaa cag gca gtc gac aat gca tat gca aga      432
Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
    130                 135                 140

ggg gtc gtc gtt gta gct gca gca ggg aac agc gga tct tca gga aac      480
Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145                 150                 155                 160
```

```
acg aat aca att ggc tat cct gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt      528
Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
                165                 170                 175

ggt gcg gta gac tct aac agc aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga      576
Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
            180                 185                 190

gca gag ctt gaa gtc atg gct cct ggc gca ggc gta tac agc act tac      624
Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
        195                 200                 205

cca acg aac act tat gca aca tgg aac gga acg tca atg gct tct cct      672
Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
    210                 215                 220

cat gta gcg gga gca gca gct ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt      720
His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225                 230                 235                 240

tca gct tca caa gtc cgc aac cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg      768
Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
                245                 250                 255

gga agc tcc ttc tac tat ggg aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc      816
Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
            260                 265                 270

gct caa ta                                                          824
Ala Gln
```

<210> 24
<211> 274
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 24

```
Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val
1               5                   10                  15

Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp
            20                  25                  30

Thr Gly Ile Gln Ala Ser His Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala
        35                  40                  45

Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly
    50                  55                  60

Thr His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val
65                  70                  75                  80
```

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

Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp
100 105 110

Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala
115 120 125

Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg
130 135 140

Gly Val Val Val Val Ala Ala Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn
145 150 155 160

Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val
165 170 175

Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly
180 185 190

Ala Glu Leu Glu Val Met Ala Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr
195 200 205

Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr Trp Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro
210 215 220

His Val Ala Gly Ala Ala Ala Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu
225 230 235 240

Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu
245 250 255

Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala
260 265 270

Ala Gln

<210> 25
<211> 1140
<212> DNA
<213> Bacillus licheniformis

<220>

<221> gene
<222> (1)..(1140)
<223> Alkaline protease (Subtilisin Carlsberg)

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1137)

<220>
<221> mat_peptide
<222> (316)..()

<400> 25

```
atg  atg agg aaa aag agt  ttt tgg ctt ggg atg ctg acg gcc ttc atg     48
Met  Met Arg Lys Lys Ser  Phe Trp Leu Gly Met Leu Thr Ala Phe Met
-105                -100                -95                 -90

ctc gtg ttc acg atg gca ttc agc gat tcc gct tct gct gct caa ccg      96
Leu Val Phe Thr Met Ala Phe Ser Asp Ser Ala Ser Ala Ala Gln Pro
                -85                 -80                 -75

gcg aaa aat gtt gaa aag gat tat att gtc gga ttt aag tca gga gtg     144
Ala Lys Asn Val Glu Lys Asp Tyr Ile Val Gly Phe Lys Ser Gly Val
            -70                 -65                 -60

aaa acc gca tct gtc aaa aag gac atc atc aaa gag agc ggc gga aaa     192
Lys Thr Ala Ser Val Lys Lys Asp Ile Ile Lys Glu Ser Gly Gly Lys
        -55                 -50                 -45

gtg gac aag cag ttt aga atc atc aac gcg gca aaa gcg aag cta gac     240
Val Asp Lys Gln Phe Arg Ile Ile Asn Ala Ala Lys Ala Lys Leu Asp
    -40                 -35                 -30

aaa gaa gcg ctt aag gaa gtc aaa aat gat ccg gat gtc gct tat gtg     288
Lys Glu Ala Leu Lys Glu Val Lys Asn Asp Pro Asp Val Ala Tyr Val
-25                 -20                 -15                 -10

gaa gag gat cat gtg gcc cat gcg cta gcg caa acc gtt cct tac ggc     336
Glu Glu Asp His Val Ala His Ala Leu Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly
                -5              -1  1               5

att cct ctc att aaa gcg gac aaa gtg cag gct caa ggc ttt aag gga     384
Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly
        10                  15                  20

gcg aat gta aaa gta gcc gtc ctg gat aca gga atc caa gct tct cat     432
Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp Thr Gly Ile Gln Ala Ser His
    25                  30                  35

ccg gac ttg aac gta gtc ggc gga gca agc ttt gtg gct ggc gaa gct     480
Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala
40                  45                  50                  55

tat aac acc gac ggc aac gga cac ggc aca cat gtt gcc ggt aca gta     528
Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Val
                60                  65                  70

gct gcg ctt gac aat aca acg ggt gta tta ggc gtt gcg cca agc gta     576
Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val Leu Gly Val Ala Pro Ser Val
            75                  80                  85
```

```
tcc ttg tac gcg gtt aaa gta ctg aat tca agc gga agc gga tca tac      624
Ser Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr
        90                  95                  100

agc ggc att gta agc gga atc gag tgg gcg aca aca aac ggc atg gat      672
Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp
    105                 110                 115

gtt atc aat atg agc ctt ggg gga gca tca ggc tcg aca gcg atg aaa      720
Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys
120                 125                 130                 135

cag gca gtc gac aat gca tat gca aga ggg gtt gtc gtt gta gct gca      768
Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg Gly Val Val Val Val Ala Ala
                140                 145                 150

gca ggg aac agc gga tct tca gga aac acg aat aca ata ggc tat cct      816
Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro
            155                 160                 165

gcg aaa tac gat tct gtc atc gct gtt ggt gcg gta gac tct aac agc      864
Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser
        170                 175                 180

aac aga gct tca ttt tcc agc gtc gga gca gag ctt gaa gtc atg gct      912
Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly Ala Glu Leu Glu Val Met Ala
    185                 190                 195

cct ggc gca ggc gta tac agc act tac cca acg aac act tat gca aca      960
Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr
200                 205                 210                 215

ttg aac gga acg tca atg gct tct cct cat gta gcg gga gca gca gct     1008
Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro His Val Ala Gly Ala Ala Ala
                220                 225                 230

ttg atc ttg tca aaa cat ccg aac ctt tca gct tca caa gtc cgc aac     1056
Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn
            235                 240                 245

cgt ctc tcc agc acg gcg act tat ttg gga agc tcc ttc tac tat ggg     1104
Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly
        250                 255                 260

aaa ggt ctg atc aat gtc gaa gct gcc gct caa tga                     1140
Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala Ala Gln
    265                 270
```

<210> 26
<211> 379
<212> PRT
<213> Bacillus licheniformis

<400> 26

```
Met  Met Arg Lys Lys Ser  Phe Trp Leu Gly Met Leu Thr Ala Phe Met
-105                -100                -95                 -90

Leu Val Phe Thr Met Ala Phe Ser Asp Ser Ala Ser Ala Ala Gln Pro
```

```
                -85                 -80                 -75

Ala Lys Asn Val Glu Lys Asp Tyr Ile Val Gly Phe Lys Ser Gly Val
            -70                 -65                 -60

Lys Thr Ala Ser Val Lys Lys Asp Ile Ile Lys Glu Ser Gly Gly Lys
        -55                 -50                 -45

Val Asp Lys Gln Phe Arg Ile Ile Asn Ala Ala Lys Ala Lys Leu Asp
    -40                 -35                 -30

Lys Glu Ala Leu Lys Glu Val Lys Asn Asp Pro Asp Val Ala Tyr Val
-25                 -20                 -15                 -10

Glu Glu Asp His Val Ala His Ala Leu Ala Gln Thr Val Pro Tyr Gly
                -5                  -1  1                   5

Ile Pro Leu Ile Lys Ala Asp Lys Val Gln Ala Gln Gly Phe Lys Gly
        10                  15                  20

Ala Asn Val Lys Val Ala Val Leu Asp Thr Gly Ile Gln Ala Ser His
    25                  30                  35

Pro Asp Leu Asn Val Val Gly Gly Ala Ser Phe Val Ala Gly Glu Ala
40                  45                  50                  55

Tyr Asn Thr Asp Gly Asn Gly His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Val
                60                  65                  70

Ala Ala Leu Asp Asn Thr Thr Gly Val Leu Gly Val Ala Pro Ser Val
            75                  80                  85

Ser Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Asn Ser Ser Gly Ser Gly Ser Tyr
        90                  95                  100

Ser Gly Ile Val Ser Gly Ile Glu Trp Ala Thr Thr Asn Gly Met Asp
    105                 110                 115

Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Ala Ser Gly Ser Thr Ala Met Lys
120                 125                 130                 135

Gln Ala Val Asp Asn Ala Tyr Ala Arg Gly Val Val Val Val Ala Ala
                140                 145                 150

Ala Gly Asn Ser Gly Ser Ser Gly Asn Thr Asn Thr Ile Gly Tyr Pro
            155                 160                 165
```

Ala Lys Tyr Asp Ser Val Ile Ala Val Gly Ala Val Asp Ser Asn Ser
170 175 180

Asn Arg Ala Ser Phe Ser Ser Val Gly Ala Glu Leu Glu Val Met Ala
185 190 195

Pro Gly Ala Gly Val Tyr Ser Thr Tyr Pro Thr Asn Thr Tyr Ala Thr
200 205 210 215

Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Ser Pro His Val Ala Gly Ala Ala Ala
220 225 230

Leu Ile Leu Ser Lys His Pro Asn Leu Ser Ala Ser Gln Val Arg Asn
235 240 245

Arg Leu Ser Ser Thr Ala Thr Tyr Leu Gly Ser Ser Phe Tyr Tyr Gly
250 255 260

Lys Gly Leu Ile Asn Val Glu Ala Ala Ala Gln
265 270

<210> 27
<211> 1611
<212> DNA
<213> Artificial sequence

<220>
<223> N-terminal deleted choline oxidase from Arthrobacter nicotianiae (DSMZ-ID 96-878)

<220>
<221> gene
<222> (1)..(1611)
<223> Choline oxidase (KC2s)

<220>
<221> misc_feature
<222> (1)..(3)
<223> First codon will be translated as Met or can artificially be changed into atg, coding for Met.

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1611)

<400> 27
ttg aac att gaa aag aag gac ttc gac tac att gtg atc ggc ggc ggt 48
Leu Asn Ile Glu Lys Lys Asp Phe Asp Tyr Ile Val Ile Gly Gly Gly
1 5 10 15

tct gcc ggc gct gcg gtg gct tct cgc ctg agc gag gat cca tcg gtg 96

```
Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ser Arg Leu Ser Glu Asp Pro Ser Val
            20                  25                  30

agt gtt gca ctg gtt gaa gca ggt ccc gac gac cgc ggc tac gat gaa  144
Ser Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp Asp Arg Gly Tyr Asp Glu
        35                  40                  45

gtg ctg cag ctg gac cgc tgg atg gaa ctg ctg gaa tcc ggc ttg gac  192
Val Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu Leu Glu Ser Gly Leu Asp
    50                  55                  60

tgg gac tac ccg atc gaa ccg cag gaa aac ggc aac tcg ttc atg cgc  240
Trp Asp Tyr Pro Ile Glu Pro Gln Glu Asn Gly Asn Ser Phe Met Arg
65                  70                  75                  80

cat gcc cgt gcc aag gtc atg ggc ggc tgc tcc agc cac aac tcc tgc  288
His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys Ser Ser His Asn Ser Cys
                85                  90                  95

atc gcc ttc tgg gcg ccg cgt gag gac ctt gac gag tgg gag tcg aag  336
Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu Asp Glu Trp Glu Ser Lys
            100                 105                 110

ttc ggc gcc acc ggc tgg aac tcc gag atg gcc tac cgc ctg tac aag  384
Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys
        115                 120                 125

aag ctg gaa acc aat gag gac gcc gga ccg gat gca ccg cac cac ggc  432
Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro Asp Ala Pro His His Gly
    130                 135                 140

gac tcg ggc ccg gtc aag ctg atg aac gtg ccg ccg gtg gac ccc tgc  480
Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val Pro Pro Val Asp Pro Cys
145                 150                 155                 160

ggc gtg gca atc ctg gac gcc gcc gag cag gca ggc atc ccg cgc gcc  528
Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln Ala Gly Ile Pro Arg Ala
                165                 170                 175

aag ttc aac aac aac gag acg gtc atc aac ggc gcg aac ttc ttc cag  576
Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn Gly Ala Asn Phe Phe Gln
            180                 185                 190

atc aac cgc ctg ccg gac ggc acc cgt gcc tcc tcc tcg gtc tcc tac  624
Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala Ser Ser Ser Val Ser Tyr
        195                 200                 205

atc cac ccg atc gag gga cgc gag aac ttc ttc ctg ctc acc gga ctg  672
Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe Phe Leu Leu Thr Gly Leu
    210                 215                 220

cag gcg cgc aag ctg aac ttc gac gcc gac aag cgc tgc acc ggc gtg  720
Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp Lys Arg Cys Thr Gly Val
225                 230                 235                 240

gac gtg gtg gac ggg gcc ttc ggc cgc acc gtg acg ctg aac gcc gcc  768
Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr Val Thr Leu Asn Ala Ala
                245                 250                 255

cgc gag gtc gtc gtc tcc gcc ggc gcc att gac tcg ccg aag ctg ctg  816
Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile Asp Ser Pro Lys Leu Leu
```

```
                260                 265                 270

atg ctc tcc ggc atc gga cct gcc gaa cac ctc aag gag gtc ggc gtc      864
Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His Leu Lys Glu Val Gly Val
        275                 280                 285

gag gtg ctt gtc gac gct cca ggc gtg ggc gaa cac ctg cag gac cac      912
Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly Glu His Leu Gln Asp His
    290                 295                 300

ccg gaa ggc gtg atc cag tgg gag gct aag aag ccg atg gtt gaa acc      960
Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys Lys Pro Met Val Glu Thr
305                 310                 315                 320

tcc acc cag tgg tgg gaa atc ggc atc ttc gca ccg acc cag gaa ggc     1008
Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe Ala Pro Thr Gln Glu Gly
                325                 330                 335

ctc gac cgt ccg gat ctg atg atg cac tac ggt tcg gtg ccc ttc gac     1056
Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr Gly Ser Val Pro Phe Asp
            340                 345                 350

atg cac acc ctg cgt tgg ggt tac ccg acc agc gag aac acc ttc tgc     1104
Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr Ser Glu Asn Thr Phe Cys
        355                 360                 365

ctg acc ccg aat gtc acc cat gcg aag tcg cgc ggc acc gtg cgc ctg     1152
Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser Arg Gly Thr Val Arg Leu
    370                 375                 380

cgc agc tgc gac ttc agc gac aag ccg aag gtc gac cct cgc tac ttc     1200
Arg Ser Cys Asp Phe Ser Asp Lys Pro Lys Val Asp Pro Arg Tyr Phe
385                 390                 395                 400

acc gat cca gag ggc cac gac gcc cgg gtc atg acc ttc ggc atc cgc     1248
Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Ala Arg Val Met Thr Phe Gly Ile Arg
                405                 410                 415

aag gcc cgc gag atc gtc gcc cag tcg ccg atg gca gag tgg gct ggc     1296
Lys Ala Arg Glu Ile Val Ala Gln Ser Pro Met Ala Glu Trp Ala Gly
            420                 425                 430

gag gag cag ttc ccg ggc aag gac gtg cag act gac gaa gag atc ttc     1344
Glu Glu Gln Phe Pro Gly Lys Asp Val Gln Thr Asp Glu Glu Ile Phe
        435                 440                 445

gac tac ctg cgc cgc tgc cac aac act gtc tac cac ccg gct ggt tcg     1392
Asp Tyr Leu Arg Arg Cys His Asn Thr Val Tyr His Pro Ala Gly Ser
    450                 455                 460

gtg cgc atg ggc gcc gag gac gat gtg atg agc ccg ctg gat ccg cag     1440
Val Arg Met Gly Ala Glu Asp Asp Val Met Ser Pro Leu Asp Pro Gln
465                 470                 475                 480

ctg cgg gtc aag gga gtc tcg ggc ctg cgc gtg gcc gac gct tcg gtg     1488
Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg Val Ala Asp Ala Ser Val
                485                 490                 495

atg ccg gag ctg gtc acc gtg aac ccg aac atc acg gtg atg atg atc     1536
Met Pro Glu Leu Val Thr Val Asn Pro Asn Ile Thr Val Met Met Ile
            500                 505                 510
```

ggt gaa cgc tgc gcc gag ctg att cag gaa aac cct gtg gaa gcc cgc 1584
Gly Glu Arg Cys Ala Glu Leu Ile Gln Glu Asn Pro Val Glu Ala Arg
515 520 525

cag agc gaa ctg gtt agc gaa gcc tag 1611
Gln Ser Glu Leu Val Ser Glu Ala
530 535

<210> 28
<211> 536
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 28

Leu Asn Ile Glu Lys Lys Asp Phe Asp Tyr Ile Val Ile Gly Gly Gly
1 5 10 15

Ser Ala Gly Ala Ala Val Ala Ser Arg Leu Ser Glu Asp Pro Ser Val
20 25 30

Ser Val Ala Leu Val Glu Ala Gly Pro Asp Asp Arg Gly Tyr Asp Glu
35 40 45

Val Leu Gln Leu Asp Arg Trp Met Glu Leu Leu Glu Ser Gly Leu Asp
50 55 60

Trp Asp Tyr Pro Ile Glu Pro Gln Glu Asn Gly Asn Ser Phe Met Arg
65 70 75 80

His Ala Arg Ala Lys Val Met Gly Gly Cys Ser Ser His Asn Ser Cys
85 90 95

Ile Ala Phe Trp Ala Pro Arg Glu Asp Leu Asp Glu Trp Glu Ser Lys
100 105 110

Phe Gly Ala Thr Gly Trp Asn Ser Glu Met Ala Tyr Arg Leu Tyr Lys
115 120 125

Lys Leu Glu Thr Asn Glu Asp Ala Gly Pro Asp Ala Pro His His Gly
130 135 140

Asp Ser Gly Pro Val Lys Leu Met Asn Val Pro Pro Val Asp Pro Cys
145 150 155 160

Gly Val Ala Ile Leu Asp Ala Ala Glu Gln Ala Gly Ile Pro Arg Ala

```
                    165                 170                 175

Lys Phe Asn Asn Asn Glu Thr Val Ile Asn Gly Ala Asn Phe Phe Gln
                180                 185                 190

Ile Asn Arg Leu Pro Asp Gly Thr Arg Ala Ser Ser Ser Val Ser Tyr
        195                 200                 205

Ile His Pro Ile Glu Gly Arg Glu Asn Phe Phe Leu Leu Thr Gly Leu
    210                 215                 220

Gln Ala Arg Lys Leu Asn Phe Asp Ala Asp Lys Arg Cys Thr Gly Val
225                 230                 235                 240

Asp Val Val Asp Gly Ala Phe Gly Arg Thr Val Thr Leu Asn Ala Ala
                245                 250                 255

Arg Glu Val Val Val Ser Ala Gly Ala Ile Asp Ser Pro Lys Leu Leu
            260                 265                 270

Met Leu Ser Gly Ile Gly Pro Ala Glu His Leu Lys Glu Val Gly Val
        275                 280                 285

Glu Val Leu Val Asp Ala Pro Gly Val Gly Glu His Leu Gln Asp His
    290                 295                 300

Pro Glu Gly Val Ile Gln Trp Glu Ala Lys Lys Pro Met Val Glu Thr
305                 310                 315                 320

Ser Thr Gln Trp Trp Glu Ile Gly Ile Phe Ala Pro Thr Gln Glu Gly
                325                 330                 335

Leu Asp Arg Pro Asp Leu Met Met His Tyr Gly Ser Val Pro Phe Asp
            340                 345                 350

Met His Thr Leu Arg Trp Gly Tyr Pro Thr Ser Glu Asn Thr Phe Cys
        355                 360                 365

Leu Thr Pro Asn Val Thr His Ala Lys Ser Arg Gly Thr Val Arg Leu
    370                 375                 380

Arg Ser Cys Asp Phe Ser Asp Lys Pro Lys Val Asp Pro Arg Tyr Phe
385                 390                 395                 400

Thr Asp Pro Glu Gly His Asp Ala Arg Val Met Thr Phe Gly Ile Arg
                405                 410                 415
```

Lys Ala Arg Glu Ile Val Ala Gln Ser Pro Met Ala Glu Trp Ala Gly
420 425 430

Glu Glu Gln Phe Pro Gly Lys Asp Val Gln Thr Asp Glu Glu Ile Phe
435 440 445

Asp Tyr Leu Arg Arg Cys His Asn Thr Val Tyr His Pro Ala Gly Ser
450 455 460

Val Arg Met Gly Ala Glu Asp Asp Val Met Ser Pro Leu Asp Pro Gln
465 470 475 480

Leu Arg Val Lys Gly Val Ser Gly Leu Arg Val Ala Asp Ala Ser Val
485 490 495

Met Pro Glu Leu Val Thr Val Asn Pro Asn Ile Thr Val Met Met Ile
500 505 510

Gly Glu Arg Cys Ala Glu Leu Ile Gln Glu Asn Pro Val Glu Ala Arg
515 520 525

Gln Ser Glu Leu Val Ser Glu Ala
530 535

<210> 29
<211> 984
<212> DNA
<213> Unknown

<220>
<223> Isolated DNA, comprising a gene which codes for an Alkaline Protease

<220>
<221> gene
<222> (1)..(984)
<223> Gene coding for an Alkaline Protease

<220>
<221> misc_feature
<222> (1)..(984)
<223> SEQ ID No. 3/4 from WO 2005/063974 A1

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(984)

<400> 29
atg aca tca acc agg act ctg gcc aca agc ctc atg agc ctc acc acc 48
Met Thr Ser Thr Arg Thr Leu Ala Thr Ser Leu Met Ser Leu Thr Thr

```
1               5                  10                  15

gca gca ctg ttc gcc ctc tgc tct gcc ggg cag gcg acg gca gcc ccc      96
Ala Ala Leu Phe Ala Leu Cys Ser Ala Gly Gln Ala Thr Ala Ala Pro
            20                  25                  30

gca tcg ccg gac acg aag gac gtt gcc ggc gtc agc agc gcg gcc gtc     144
Ala Ser Pro Asp Thr Lys Asp Val Ala Gly Val Ser Ser Ala Ala Val
        35                  40                  45

acc gac acc agc ggc gcc gac tac tgg acg ccg gaa cgc atg cgt tcg     192
Thr Asp Thr Ser Gly Ala Asp Tyr Trp Thr Pro Glu Arg Met Arg Ser
    50                  55                  60

gcc atc ccg gcg gac gtc ctg gcc aag aag gcc gtg gaa cgg cag aag     240
Ala Ile Pro Ala Asp Val Leu Ala Lys Lys Ala Val Glu Arg Gln Lys
65                  70                  75                  80

tcc aac ccg gca gtc ctc ccg gag cag gcc aag ggc ccg gag acc aaa     288
Ser Asn Pro Ala Val Leu Pro Glu Gln Ala Lys Gly Pro Glu Thr Lys
                85                  90                  95

atc cag ggc tcc gca ccc cag gtc cag gcc aag gcc aac gcc agc gaa     336
Ile Gln Gly Ser Ala Pro Gln Val Gln Ala Lys Ala Asn Ala Ser Glu
            100                 105                 110

acc ccg gtg tcc cac atc ggc aag gtg ttc ttc acc ctc ggc ggc acc     384
Thr Pro Val Ser His Ile Gly Lys Val Phe Phe Thr Leu Gly Gly Thr
        115                 120                 125

aac tac gtc tgc tcg gca aac tcg gtg gtg tcc acc aac cgg aac acc     432
Asn Tyr Val Cys Ser Ala Asn Ser Val Val Ser Thr Asn Arg Asn Thr
    130                 135                 140

gtc tcc acc gcc ggc cac tgc ctc aat gaa ggc ccc gga gcc ttc gcc     480
Val Ser Thr Ala Gly His Cys Leu Asn Glu Gly Pro Gly Ala Phe Ala
145                 150                 155                 160

acc aag ttc acg ttc gtt ccc gcc tac ctg aac ggc tcc gca ccc tac     528
Thr Lys Phe Thr Phe Val Pro Ala Tyr Leu Asn Gly Ser Ala Pro Tyr
                165                 170                 175

gga aag tgg act gcc aag gcg ctg tac gcc ccc acc cag tgg agc tcg     576
Gly Lys Trp Thr Ala Lys Ala Leu Tyr Ala Pro Thr Gln Trp Ser Ser
            180                 185                 190

tca ggc agc atg gaa tac gac acg ggc ttc gcc gtc atg agc cag ctc     624
Ser Gly Ser Met Glu Tyr Asp Thr Gly Phe Ala Val Met Ser Gln Leu
        195                 200                 205

aac ggc cgc aac ctg gcc gac gtc gtc ggg gcc tcc ggg gtc agc ttc     672
Asn Gly Arg Asn Leu Ala Asp Val Val Gly Ala Ser Gly Val Ser Phe
    210                 215                 220

aac gcc gcc cgc ggc ctg gcc tac aag gcc ttc ggc tac ccg gcc gcc     720
Asn Ala Ala Arg Gly Leu Ala Tyr Lys Ala Phe Gly Tyr Pro Ala Ala
225                 230                 235                 240

tca ccg ttc aac ggc gaa tcg ctg aag agc tgc tcc ggc acc gcc acc     768
Ser Pro Phe Asn Gly Glu Ser Leu Lys Ser Cys Ser Gly Thr Ala Thr
                245                 250                 255
```

```
aac gat ccc tac aac ccg cag ttc aac agc caa ggc atc ccc tgc aac      816
Asn Asp Pro Tyr Asn Pro Gln Phe Asn Ser Gln Gly Ile Pro Cys Asn
            260                 265                 270

atg acc ggc ggc tcc tcg ggc gga ccg tgg ttc atc ggc acc agc tcc      864
Met Thr Gly Gly Ser Ser Gly Gly Pro Trp Phe Ile Gly Thr Ser Ser
        275                 280                 285

agc ggt tac cag aac tcg gtc aac agc tac ggc tac ggc agc aag tcc      912
Ser Gly Tyr Gln Asn Ser Val Asn Ser Tyr Gly Tyr Gly Ser Lys Ser
    290                 295                 300

acc aca atg tac ggc ccg tac tgg ggt tca gtg atc cag cag gcg tac      960
Thr Thr Met Tyr Gly Pro Tyr Trp Gly Ser Val Ile Gln Gln Ala Tyr
305                 310                 315                 320

aac acc gca tcc tcg gcc tct tag                                     984
Asn Thr Ala Ser Ser Ala Ser
                325
```

<210> 30
<211> 327
<212> PRT
<213> Unknown

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 30

```
Met Thr Ser Thr Arg Thr Leu Ala Thr Ser Leu Met Ser Leu Thr Thr
1               5                   10                  15

Ala Ala Leu Phe Ala Leu Cys Ser Ala Gly Gln Ala Thr Ala Ala Pro
            20                  25                  30

Ala Ser Pro Asp Thr Lys Asp Val Ala Gly Val Ser Ser Ala Ala Val
        35                  40                  45

Thr Asp Thr Ser Gly Ala Asp Tyr Trp Thr Pro Glu Arg Met Arg Ser
    50                  55                  60

Ala Ile Pro Ala Asp Val Leu Ala Lys Lys Ala Val Glu Arg Gln Lys
65                  70                  75                  80

Ser Asn Pro Ala Val Leu Pro Glu Gln Ala Lys Gly Pro Glu Thr Lys
                85                  90                  95

Ile Gln Gly Ser Ala Pro Gln Val Gln Ala Lys Ala Asn Ala Ser Glu
            100                 105                 110

Thr Pro Val Ser His Ile Gly Lys Val Phe Phe Thr Leu Gly Gly Thr
```

115 120 125

Asn Tyr Val Cys Ser Ala Asn Ser Val Val Ser Thr Asn Arg Asn Thr
130 135 140

Val Ser Thr Ala Gly His Cys Leu Asn Glu Gly Pro Gly Ala Phe Ala
145 150 155 160

Thr Lys Phe Thr Phe Val Pro Ala Tyr Leu Asn Gly Ser Ala Pro Tyr
165 170 175

Gly Lys Trp Thr Ala Lys Ala Leu Tyr Ala Pro Thr Gln Trp Ser Ser
180 185 190

Ser Gly Ser Met Glu Tyr Asp Thr Gly Phe Ala Val Met Ser Gln Leu
195 200 205

Asn Gly Arg Asn Leu Ala Asp Val Val Gly Ala Ser Gly Val Ser Phe
210 215 220

Asn Ala Ala Arg Gly Leu Ala Tyr Lys Ala Phe Gly Tyr Pro Ala Ala
225 230 235 240

Ser Pro Phe Asn Gly Glu Ser Leu Lys Ser Cys Ser Gly Thr Ala Thr
245 250 255

Asn Asp Pro Tyr Asn Pro Gln Phe Asn Ser Gln Gly Ile Pro Cys Asn
260 265 270

Met Thr Gly Gly Ser Ser Gly Gly Pro Trp Phe Ile Gly Thr Ser Ser
275 280 285

Ser Gly Tyr Gln Asn Ser Val Asn Ser Tyr Gly Tyr Gly Ser Lys Ser
290 295 300

Thr Thr Met Tyr Gly Pro Tyr Trp Gly Ser Val Ile Gln Gln Ala Tyr
305 310 315 320

Asn Thr Ala Ser Ser Ala Ser
325

<210> 31
<211> 1777
<212> DNA
<213> Unknown

<220>

<223> DNA-Isolat

<220>
<221> sig_peptide
<222> (1)..(96)

<220>
<221> misc_feature
<222> (1)..(1777)
<223> SEQ ID No. 3/4 from WO 2005/103244 A1

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1746)

<400> 31

```
atg tct cat gat tcg caa ccc cgt ttg cgt cag cgt gca ttg gtt gta       48
Met Ser His Asp Ser Gln Pro Arg Leu Arg Gln Arg Ala Leu Val Val
1               5                   10                  15

ctc ggc gcg tcc gtc ctg tcc acc ctg ctg ctg gcc gcc ccg gca ttc       96
Leu Gly Ala Ser Val Leu Ser Thr Leu Leu Leu Ala Ala Pro Ala Phe
            20                  25                  30

gcc ggc gat gtg cag ctg agc ggc ttg tcg tcg gca ccg acg cac cag      144
Ala Gly Asp Val Gln Leu Ser Gly Leu Ser Ser Ala Pro Thr His Gln
        35                  40                  45

cgt ttc atc gtc aaa tac aag gat ggc gcc aac ctg gtc gcc acc ccg      192
Arg Phe Ile Val Lys Tyr Lys Asp Gly Ala Asn Leu Val Ala Thr Pro
    50                  55                  60

acc gca ctg gcc agc tcg ttg aag gcg gcg gcc tcg gcc gta ccg gct      240
Thr Ala Leu Ala Ser Ser Leu Lys Ala Ala Ala Ser Ala Val Pro Ala
65                  70                  75                  80

gcg cag ggt cgc gcg ctg ggc ctg cag aag ctg cgc cag ctg gcc att      288
Ala Gln Gly Arg Ala Leu Gly Leu Gln Lys Leu Arg Gln Leu Ala Ile
                85                  90                  95

ggg ccg acc gtg gtc aag gcc gac cgt ccg ctg gat gcg gcc gag tcg      336
Gly Pro Thr Val Val Lys Ala Asp Arg Pro Leu Asp Ala Ala Glu Ser
            100                 105                 110

gaa ctg ctg atg cgc cgc ctg gcg gcc gac ccg aac gtg gaa tac gtc      384
Glu Leu Leu Met Arg Arg Leu Ala Ala Asp Pro Asn Val Glu Tyr Val
        115                 120                 125

gaa gtc gat cag ctg atg cac gcc acc ctg gtg ccc aac gac gcg cgc      432
Glu Val Asp Gln Leu Met His Ala Thr Leu Val Pro Asn Asp Ala Arg
    130                 135                 140

ctg tcc gag cag tgg ggc ttc ggc acc agc aac gcc tcg atc aac gtg      480
Leu Ser Glu Gln Trp Gly Phe Gly Thr Ser Asn Ala Ser Ile Asn Val
145                 150                 155                 160

cgc ccg gca tgg gac aag gcc acc ggt acc ggc gtg gtg gtg gcg gtg      528
Arg Pro Ala Trp Asp Lys Ala Thr Gly Thr Gly Val Val Val Ala Val
                165                 170                 175
```

```
atc gac acc ggc atc acc aac cat ccg gac ctc aac gcc aac atc ctg      576
Ile Asp Thr Gly Ile Thr Asn His Pro Asp Leu Asn Ala Asn Ile Leu
            180                 185                 190

ccc ggc tat gac ttc atc agc gac gcg gcg atg gcg cgc gat ggt ggc      624
Pro Gly Tyr Asp Phe Ile Ser Asp Ala Ala Met Ala Arg Asp Gly Gly
        195                 200                 205

ggc cgt gac aac aac gcg aac gat gaa ggc gac tgg tac gcc gcc aac      672
Gly Arg Asp Asn Asn Ala Asn Asp Glu Gly Asp Trp Tyr Ala Ala Asn
    210                 215                 220

gag tgc ggc tcg ggc att ccg gcg tcg aac tcg agc tgg cac ggt acc      720
Glu Cys Gly Ser Gly Ile Pro Ala Ser Asn Ser Ser Trp His Gly Thr
225                 230                 235                 240

cac gta gcc ggc acc atc gcg gcg gtg acc aac aac agc act ggc gtg      768
His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Val Thr Asn Asn Ser Thr Gly Val
                245                 250                 255

gcc ggt acg gca ttc aac gcg aag gtc gtg ccg gtg cgt gtg ctc ggc      816
Ala Gly Thr Ala Phe Asn Ala Lys Val Val Pro Val Arg Val Leu Gly
            260                 265                 270

aag tgc ggc ggt tac acc tcc gac atc gcc gat gcg atc gtg tgg gcc      864
Lys Cys Gly Gly Tyr Thr Ser Asp Ile Ala Asp Ala Ile Val Trp Ala
        275                 280                 285

tcc ggc ggc acg gtc agc ggc gtg ccg gcc aat gcc aac ccg gcc gaa      912
Ser Gly Gly Thr Val Ser Gly Val Pro Ala Asn Ala Asn Pro Ala Glu
    290                 295                 300

gtg atc aac atg tcg ctg ggc ggc ggt ggc acc tgc tcg acc acc tac      960
Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Gly Gly Thr Cys Ser Thr Thr Tyr
305                 310                 315                 320

cag aac gcg atc aac ggc gcg gtg tcg cgc ggc acg acg gtg gtg gtg     1008
Gln Asn Ala Ile Asn Gly Ala Val Ser Arg Gly Thr Thr Val Val Val
                325                 330                 335

gcg gcg ggc aac agc aac acc aac gtg tcc tcg tcg gtg ccg gcc aac     1056
Ala Ala Gly Asn Ser Asn Thr Asn Val Ser Ser Ser Val Pro Ala Asn
            340                 345                 350

tgc gcc aac gtg atc gcg gtg gcg gcc acg acg tcg gcc ggc gcg cgc     1104
Cys Ala Asn Val Ile Ala Val Ala Ala Thr Thr Ser Ala Gly Ala Arg
        355                 360                 365

gcg agc ttc tcg aac tac ggt gcg ggc atc gat att tcg gcg ccg ggc     1152
Ala Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Ala Gly Ile Asp Ile Ser Ala Pro Gly
    370                 375                 380

cag gcg atc ctg tcc acg ctc aac agc ggt acg acg gtg ccg ggc acg     1200
Gln Ala Ile Leu Ser Thr Leu Asn Ser Gly Thr Thr Val Pro Gly Thr
385                 390                 395                 400

gcg tcc tac gcg tcc tac aac ggg acg tcg atg gcg gcg ccg cac gtg     1248
Ala Ser Tyr Ala Ser Tyr Asn Gly Thr Ser Met Ala Ala Pro His Val
                405                 410                 415

gcc ggc gtg gtg gcg ctg gtg cag tcg gtg gca ccg acg gcg ttg acg     1296
```

```
Ala Gly Val Val Ala Leu Val Gln Ser Val Ala Pro Thr Ala Leu Thr
            420                 425                 430

ccg gcg gcg atc gag acg ttg ctg aag aac acg gca cgg gca ttg ccg     1344
Pro Ala Ala Ile Glu Thr Leu Leu Lys Asn Thr Ala Arg Ala Leu Pro
        435                 440                 445

ggc gca tgc agc ggt ggg tgc ggc gcg ggc atc gtg gac gcc gat gcg     1392
Gly Ala Cys Ser Gly Gly Cys Gly Ala Gly Ile Val Asp Ala Asp Ala
    450                 455                 460

gcg gtc acg gcg gcg ctg ggc ggg acg aat ccg aac ccg ggc acg ggg     1440
Ala Val Thr Ala Ala Leu Gly Gly Thr Asn Pro Asn Pro Gly Thr Gly
465                 470                 475                 480

acg gtg ctg cag aac aat gtg ccg gtg agc ggt ctg ggc gcg gcc agc     1488
Thr Val Leu Gln Asn Asn Val Pro Val Ser Gly Leu Gly Ala Ala Ser
                485                 490                 495

ggg gca tcg ctg tcc tat acg gtg gtg gtg ccg tcg ggc cgt tcg cag     1536
Gly Ala Ser Leu Ser Tyr Thr Val Val Val Pro Ser Gly Arg Ser Gln
            500                 505                 510

ctg aag gtg agc atc gcc ggt ggc agt ggt gat gcg gat ctg tac gtg     1584
Leu Lys Val Ser Ile Ala Gly Gly Ser Gly Asp Ala Asp Leu Tyr Val
        515                 520                 525

cgt tcg ggc agc gcg ccg acc gac acg gtg tac aac tgc cgt ccg tac     1632
Arg Ser Gly Ser Ala Pro Thr Asp Thr Val Tyr Asn Cys Arg Pro Tyr
    530                 535                 540

ctg agc ggc aac aac gag acc tgc acg atc act tca ccg gcg gcc ggt     1680
Leu Ser Gly Asn Asn Glu Thr Cys Thr Ile Thr Ser Pro Ala Ala Gly
545                 550                 555                 560

acc tgg cac gtg cgg gtg aag ggc tac tcg acc ttc tcc ggg gtc acc     1728
Thr Trp His Val Arg Val Lys Gly Tyr Ser Thr Phe Ser Gly Val Thr
                565                 570                 575

ctg acc gcg cag tac tga gcccagatcc ctctccaatg ggcacgcccc g          1777
Leu Thr Ala Gln Tyr
            580
```

<210> 32
<211> 581
<212> PRT
<213> Unknown

<220>
<223> Synthetic Construct

<400> 32

```
Met Ser His Asp Ser Gln Pro Arg Leu Arg Gln Arg Ala Leu Val Val
1               5                   10                  15

Leu Gly Ala Ser Val Leu Ser Thr Leu Leu Leu Ala Ala Pro Ala Phe
            20                  25                  30
```

```
Ala Gly Asp Val Gln Leu Ser Gly Leu Ser Ser Ala Pro Thr His Gln
        35                  40                  45

Arg Phe Ile Val Lys Tyr Lys Asp Gly Ala Asn Leu Val Ala Thr Pro
    50                  55                  60

Thr Ala Leu Ala Ser Ser Leu Lys Ala Ala Ala Ser Ala Val Pro Ala
65                  70                  75                  80

Ala Gln Gly Arg Ala Leu Gly Leu Gln Lys Leu Arg Gln Leu Ala Ile
                85                  90                  95

Gly Pro Thr Val Val Lys Ala Asp Arg Pro Leu Asp Ala Ala Glu Ser
            100                 105                 110

Glu Leu Leu Met Arg Arg Leu Ala Ala Asp Pro Asn Val Glu Tyr Val
        115                 120                 125

Glu Val Asp Gln Leu Met His Ala Thr Leu Val Pro Asn Asp Ala Arg
    130                 135                 140

Leu Ser Glu Gln Trp Gly Phe Gly Thr Ser Asn Ala Ser Ile Asn Val
145                 150                 155                 160

Arg Pro Ala Trp Asp Lys Ala Thr Gly Thr Gly Val Val Val Ala Val
                165                 170                 175

Ile Asp Thr Gly Ile Thr Asn His Pro Asp Leu Asn Ala Asn Ile Leu
            180                 185                 190

Pro Gly Tyr Asp Phe Ile Ser Asp Ala Ala Met Ala Arg Asp Gly Gly
        195                 200                 205

Gly Arg Asp Asn Asn Ala Asn Asp Glu Gly Asp Trp Tyr Ala Ala Asn
    210                 215                 220

Glu Cys Gly Ser Gly Ile Pro Ala Ser Asn Ser Ser Trp His Gly Thr
225                 230                 235                 240

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Val Thr Asn Asn Ser Thr Gly Val
                245                 250                 255

Ala Gly Thr Ala Phe Asn Ala Lys Val Val Pro Val Arg Val Leu Gly
            260                 265                 270
```

```
Lys Cys Gly Gly Tyr Thr Ser Asp Ile Ala Asp Ala Ile Val Trp Ala
        275                 280                 285

Ser Gly Gly Thr Val Ser Gly Val Pro Ala Asn Ala Asn Pro Ala Glu
    290                 295                 300

Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Gly Gly Thr Cys Ser Thr Thr Tyr
305                 310                 315                 320

Gln Asn Ala Ile Asn Gly Ala Val Ser Arg Gly Thr Thr Val Val Val
                325                 330                 335

Ala Ala Gly Asn Ser Asn Thr Asn Val Ser Ser Ser Val Pro Ala Asn
            340                 345                 350

Cys Ala Asn Val Ile Ala Val Ala Ala Thr Thr Ser Ala Gly Ala Arg
        355                 360                 365

Ala Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Ala Gly Ile Asp Ile Ser Ala Pro Gly
    370                 375                 380

Gln Ala Ile Leu Ser Thr Leu Asn Ser Gly Thr Thr Val Pro Gly Thr
385                 390                 395                 400

Ala Ser Tyr Ala Ser Tyr Asn Gly Thr Ser Met Ala Ala Pro His Val
                405                 410                 415

Ala Gly Val Val Ala Leu Val Gln Ser Val Ala Pro Thr Ala Leu Thr
            420                 425                 430

Pro Ala Ala Ile Glu Thr Leu Leu Lys Asn Thr Ala Arg Ala Leu Pro
        435                 440                 445

Gly Ala Cys Ser Gly Gly Cys Gly Ala Gly Ile Val Asp Ala Asp Ala
    450                 455                 460

Ala Val Thr Ala Ala Leu Gly Gly Thr Asn Pro Asn Pro Gly Thr Gly
465                 470                 475                 480

Thr Val Leu Gln Asn Asn Val Pro Val Ser Gly Leu Gly Ala Ala Ser
                485                 490                 495

Gly Ala Ser Leu Ser Tyr Thr Val Val Val Pro Ser Gly Arg Ser Gln
            500                 505                 510

Leu Lys Val Ser Ile Ala Gly Gly Ser Gly Asp Ala Asp Leu Tyr Val
```

```
          515                 520                 525

Arg Ser Gly Ser Ala Pro Thr Asp Thr Val Tyr Asn Cys Arg Pro Tyr
    530                 535                 540

Leu Ser Gly Asn Asn Glu Thr Cys Thr Ile Thr Ser Pro Ala Ala Gly
545                 550                 555                 560

Thr Trp His Val Arg Val Lys Gly Tyr Ser Thr Phe Ser Gly Val Thr
                565                 570                 575

Leu Thr Ala Gln Tyr
            580
```

<210> 33
<211> 1761
<212> DNA
<213> Unknown

<220>
<223> DNA-Isolat

<220>
<221> sig_peptide
<222> (1)..(114)

<220>
<221> misc_feature
<222> (1)..(1761)
<223> SEQ ID No. 6/7 from WO 2005/103244 A1

<220>
<221> CDS
<222> (1)..(1761)

<400> 33

```
atg att acg aat tcg agc tcg gta ccc ggg gat ccg cag cgc ttg cgt      48
Met Ile Thr Asn Ser Ser Ser Val Pro Gly Asp Pro Gln Arg Leu Arg
1               5                   10                  15

cag cgt gcc ttg gtt gta ctc ggt ggt tcg gtg ctt tcg acc ctg ctc      96
Gln Arg Ala Leu Val Val Leu Gly Gly Ser Val Leu Ser Thr Leu Leu
            20                  25                  30

ctg gcg gcg ccg gca ttc gcc ggc gac gtg cag ttg agt ggc ctg gcc     144
Leu Ala Ala Pro Ala Phe Ala Gly Asp Val Gln Leu Ser Gly Leu Ala
        35                  40                  45

tcg gcc ccg acc cac cag cgt ttc atc gtc aag tac aag gac ggc gcc     192
Ser Ala Pro Thr His Gln Arg Phe Ile Val Lys Tyr Lys Asp Gly Ala
    50                  55                  60

acc gac gtg gcc acc ccg acc gca ctg gcc agt tcg ctc aag gcc gcc     240
Thr Asp Val Ala Thr Pro Thr Ala Leu Ala Ser Ser Leu Lys Ala Ala
65                  70                  75                  80
```

```
gcc caa gcc gtt ccc gcc gcg cag ggg cgc gcg ctg ggc ctg cag aag      288
Ala Gln Ala Val Pro Ala Ala Gln Gly Arg Ala Leu Gly Leu Gln Lys
                85                  90                  95

ctg cgc cag ctg gcc atc ggc ccg acc gtg gtc aag gcc gac cgc ccg      336
Leu Arg Gln Leu Ala Ile Gly Pro Thr Val Val Lys Ala Asp Arg Pro
            100                 105                 110

ctg gat gcc gcc gaa tcg gaa ctg ctg atg cgt cgc ctg gcc gcc gat      384
Leu Asp Ala Ala Glu Ser Glu Leu Leu Met Arg Arg Leu Ala Ala Asp
        115                 120                 125

ccg aac gtg gaa tac gtc gaa gtc gac cag ctg atg cac gcc acc ctg      432
Pro Asn Val Glu Tyr Val Glu Val Asp Gln Leu Met His Ala Thr Leu
    130                 135                 140

gtg ccc aac gac agc cgc ctg tcc gag cag tgg ggc ttc ggc acc agc      480
Val Pro Asn Asp Ser Arg Leu Ser Glu Gln Trp Gly Phe Gly Thr Ser
145                 150                 155                 160

aac gcc tcg atc aac gtg cgc ccg gcc tgg gac aag gcc acg ggg acc      528
Asn Ala Ser Ile Asn Val Arg Pro Ala Trp Asp Lys Ala Thr Gly Thr
                165                 170                 175

ggc gtg gtg gtg gcg gtg atc gat acc ggc atc acc aac cat ccg gat      576
Gly Val Val Val Ala Val Ile Asp Thr Gly Ile Thr Asn His Pro Asp
            180                 185                 190

ctg aac gcc aac atc ctg ccc ggc tat gac ttc atc agc gat gcc gcg      624
Leu Asn Ala Asn Ile Leu Pro Gly Tyr Asp Phe Ile Ser Asp Ala Ala
        195                 200                 205

atg gcg cgc gat ggc ggt ggc cgc gac aac aat gcc aac gac gaa ggc      672
Met Ala Arg Asp Gly Gly Gly Arg Asp Asn Asn Ala Asn Asp Glu Gly
    210                 215                 220

gac tgg tat gcc gcc aac gaa tgc ggc gcc ggc tac ccg gcc tcc aat      720
Asp Trp Tyr Ala Ala Asn Glu Cys Gly Ala Gly Tyr Pro Ala Ser Asn
225                 230                 235                 240

tcc agc tgg cac ggc acc cac gtg gcc ggc acc atc gcc gcg gtg acc      768
Ser Ser Trp His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Val Thr
                245                 250                 255

aac aac acc acc ggc gtg gcc ggc acc gcc tac aac gcc aag gtc gtt      816
Asn Asn Thr Thr Gly Val Ala Gly Thr Ala Tyr Asn Ala Lys Val Val
            260                 265                 270

ccg gtg cgc gtg ctg ggc aag tgc ggc ggc tat acc tcc gac atc gcc      864
Pro Val Arg Val Leu Gly Lys Cys Gly Gly Tyr Thr Ser Asp Ile Ala
        275                 280                 285

gat gcg atc gtg tgg gca tcc ggc ggc acc gtc agc ggc gtg ccg gcc      912
Asp Ala Ile Val Trp Ala Ser Gly Gly Thr Val Ser Gly Val Pro Ala
    290                 295                 300

aat gcc aac ccg gcc gaa gtg atc aac atg tcc ctc ggc ggc ggc ggc      960
Asn Ala Asn Pro Ala Glu Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Gly Gly
305                 310                 315                 320
```

```
agc tgc tcg acc acc tac cag aac gcc atc aac ggc gcg gtg tcg cgc     1008
Ser Cys Ser Thr Thr Tyr Gln Asn Ala Ile Asn Gly Ala Val Ser Arg
                325                 330                 335

ggc acc acc gtg gtg gtg gca gcg ggc aac agc aac acc aac gtg tcc     1056
Gly Thr Thr Val Val Val Ala Ala Gly Asn Ser Asn Thr Asn Val Ser
            340                 345                 350

tcg tcg gtg ccg gcc aac tgc gcc aac gtg atc gcg gtg gcc gcc acc     1104
Ser Ser Val Pro Ala Asn Cys Ala Asn Val Ile Ala Val Ala Ala Thr
        355                 360                 365

acc tcg gcc ggc gcc cgc gcc agc ttc tcc aac tac ggt gcc ggc atc     1152
Thr Ser Ala Gly Ala Arg Ala Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Ala Gly Ile
    370                 375                 380

gat gtc tcg gcg ccg ggc cag gcg atc ctg tcc acg ctc aac agc ggc     1200
Asp Val Ser Ala Pro Gly Gln Ala Ile Leu Ser Thr Leu Asn Ser Gly
385                 390                 395                 400

acc acc gtg ccg ggc gct gcg tcc tat gcg tcg tac aac ggc acc tcg     1248
Thr Thr Val Pro Gly Ala Ala Ser Tyr Ala Ser Tyr Asn Gly Thr Ser
                405                 410                 415

atg gcg gcc ccg cac gtg gcc ggc gtg gtc gcg ctg gtg cag tcg gtc     1296
Met Ala Ala Pro His Val Ala Gly Val Val Ala Leu Val Gln Ser Val
            420                 425                 430

gcg ccc acc gcg ctg tcg ccg gca gcc atc gag acg ctg ctc aag aac     1344
Ala Pro Thr Ala Leu Ser Pro Ala Ala Ile Glu Thr Leu Leu Lys Asn
        435                 440                 445

acc gca cgg gcc ctg ccg ggc gcc tgc agc ggc ggc tgc ggc gcg ggc     1392
Thr Ala Arg Ala Leu Pro Gly Ala Cys Ser Gly Gly Cys Gly Ala Gly
    450                 455                 460

atc gtc gat gcg gat gcg gcc gtc acc gcc gcg ctg ggc ggg acc aac     1440
Ile Val Asp Ala Asp Ala Ala Val Thr Ala Ala Leu Gly Gly Thr Asn
465                 470                 475                 480

ccg aac ccg ggc acc ggc acg ctg cag aac aac gtg ccg gtc agc ggc     1488
Pro Asn Pro Gly Thr Gly Thr Leu Gln Asn Asn Val Pro Val Ser Gly
                485                 490                 495

ctg ggt gct tcc agc ggt gca tcg ctg gcc tac acc gtg gcc gtg ccc     1536
Leu Gly Ala Ser Ser Gly Ala Ser Leu Ala Tyr Thr Val Ala Val Pro
            500                 505                 510

tcg ggt cgc tcg cag ctg aag gtg acc atc gcc ggc ggc acg ggc gat     1584
Ser Gly Arg Ser Gln Leu Lys Val Thr Ile Ala Gly Gly Thr Gly Asp
        515                 520                 525

gcg gac ctg tac gtg cgc tcg ggc agc gcg ccc acc gac acc gtg tac     1632
Ala Asp Leu Tyr Val Arg Ser Gly Ser Ala Pro Thr Asp Thr Val Tyr
    530                 535                 540

acc tgc cgc ccg tac ctg agc ggc aac aac gaa acc tgc acg atc acc     1680
Thr Cys Arg Pro Tyr Leu Ser Gly Asn Asn Glu Thr Cys Thr Ile Thr
545                 550                 555                 560

gcc ccg gcc gcg ggg acc tgg cat gtc cgg gtg aag gcc tac agc acc     1728
```

```
Ala Pro Ala Ala Gly Thr Trp His Val Arg Val Lys Ala Tyr Ser Thr
                565                 570                 575

ttc tcc ggc gtg acc ctg acc gcg cag tat tga                         1761
Phe Ser Gly Val Thr Leu Thr Ala Gln Tyr
            580                 585


<210>  34
<211>  586
<212>  PRT
<213>  Unknown

<220>
<223>  Synthetic Construct

<400>  34

Met Ile Thr Asn Ser Ser Ser Val Pro Gly Asp Pro Gln Arg Leu Arg
1               5                   10                  15

Gln Arg Ala Leu Val Val Leu Gly Gly Ser Val Leu Ser Thr Leu Leu
            20                  25                  30

Leu Ala Ala Pro Ala Phe Ala Gly Asp Val Gln Leu Ser Gly Leu Ala
        35                  40                  45

Ser Ala Pro Thr His Gln Arg Phe Ile Val Lys Tyr Lys Asp Gly Ala
    50                  55                  60

Thr Asp Val Ala Thr Pro Thr Ala Leu Ala Ser Ser Leu Lys Ala Ala
65                  70                  75                  80

Ala Gln Ala Val Pro Ala Ala Gln Gly Arg Ala Leu Gly Leu Gln Lys
                85                  90                  95

Leu Arg Gln Leu Ala Ile Gly Pro Thr Val Val Lys Ala Asp Arg Pro
            100                 105                 110

Leu Asp Ala Ala Glu Ser Glu Leu Leu Met Arg Arg Leu Ala Ala Asp
        115                 120                 125

Pro Asn Val Glu Tyr Val Glu Val Asp Gln Leu Met His Ala Thr Leu
    130                 135                 140

Val Pro Asn Asp Ser Arg Leu Ser Glu Gln Trp Gly Phe Gly Thr Ser
145                 150                 155                 160

Asn Ala Ser Ile Asn Val Arg Pro Ala Trp Asp Lys Ala Thr Gly Thr
                165                 170                 175
```

```
Gly Val Val Val Ala Val Ile Asp Thr Gly Ile Thr Asn His Pro Asp
            180                 185                 190

Leu Asn Ala Asn Ile Leu Pro Gly Tyr Asp Phe Ile Ser Asp Ala Ala
        195                 200                 205

Met Ala Arg Asp Gly Gly Gly Arg Asp Asn Asn Ala Asn Asp Glu Gly
    210                 215                 220

Asp Trp Tyr Ala Ala Asn Glu Cys Gly Ala Gly Tyr Pro Ala Ser Asn
225                 230                 235                 240

Ser Ser Trp His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Val Thr
                245                 250                 255

Asn Asn Thr Thr Gly Val Ala Gly Thr Ala Tyr Asn Ala Lys Val Val
            260                 265                 270

Pro Val Arg Val Leu Gly Lys Cys Gly Gly Tyr Thr Ser Asp Ile Ala
        275                 280                 285

Asp Ala Ile Val Trp Ala Ser Gly Gly Thr Val Ser Gly Val Pro Ala
    290                 295                 300

Asn Ala Asn Pro Ala Glu Val Ile Asn Met Ser Leu Gly Gly Gly Gly
305                 310                 315                 320

Ser Cys Ser Thr Thr Tyr Gln Asn Ala Ile Asn Gly Ala Val Ser Arg
                325                 330                 335

Gly Thr Thr Val Val Val Ala Ala Gly Asn Ser Asn Thr Asn Val Ser
            340                 345                 350

Ser Ser Val Pro Ala Asn Cys Ala Asn Val Ile Ala Val Ala Ala Thr
        355                 360                 365

Thr Ser Ala Gly Ala Arg Ala Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Ala Gly Ile
    370                 375                 380

Asp Val Ser Ala Pro Gly Gln Ala Ile Leu Ser Thr Leu Asn Ser Gly
385                 390                 395                 400

Thr Thr Val Pro Gly Ala Ala Ser Tyr Ala Ser Tyr Asn Gly Thr Ser
                405                 410                 415
```

Met Ala Ala Pro His Val Ala Gly Val Val Ala Leu Val Gln Ser Val
420 425 430

Ala Pro Thr Ala Leu Ser Pro Ala Ala Ile Glu Thr Leu Leu Lys Asn
435 440 445

Thr Ala Arg Ala Leu Pro Gly Ala Cys Ser Gly Gly Cys Gly Ala Gly
450 455 460

Ile Val Asp Ala Asp Ala Ala Val Thr Ala Ala Leu Gly Gly Thr Asn
465 470 475 480

Pro Asn Pro Gly Thr Gly Thr Leu Gln Asn Asn Val Pro Val Ser Gly
485 490 495

Leu Gly Ala Ser Ser Gly Ala Ser Leu Ala Tyr Thr Val Ala Val Pro
500 505 510

Ser Gly Arg Ser Gln Leu Lys Val Thr Ile Ala Gly Gly Thr Gly Asp
515 520 525

Ala Asp Leu Tyr Val Arg Ser Gly Ser Ala Pro Thr Asp Thr Val Tyr
530 535 540

Thr Cys Arg Pro Tyr Leu Ser Gly Asn Asn Glu Thr Cys Thr Ile Thr
545 550 555 560

Ala Pro Ala Ala Gly Thr Trp His Val Arg Val Lys Ala Tyr Ser Thr
565 570 575

Phe Ser Gly Val Thr Leu Thr Ala Gln Tyr
580 585

<210> 35
<211> 1935
<212> DNA
<213> Shewanella sp.

<220>
<221> gene
<222> (1)..(1935)
<223> Protease

<220>
<221> misc_feature
<222> (1)..(1935)
<223> SEQ ID No. 1/2 from DE 102005028295.4

<220>

<221> CDS
<222> (1)..(1935)

<400> 35

```
atg tct cga agt ccg tgg aga cat aaa aag aaa atg gag ttc aac atg       48
Met Ser Arg Ser Pro Trp Arg His Lys Lys Lys Met Glu Phe Asn Met
1               5                  10                  15

cat aag aaa cat tta ata gca gtc gca gtc gca aca gga ctt gct tac       96
His Lys Lys His Leu Ile Ala Val Ala Val Ala Thr Gly Leu Ala Tyr
            20                  25                  30

ttc cct gtt aac gct aat gaa tac caa gcg act atg gta agt gtc cca      144
Phe Pro Val Asn Ala Asn Glu Tyr Gln Ala Thr Met Val Ser Val Pro
        35                  40                  45

caa tct aaa gcc atc aaa gat act tac atc gtt gta ttc aat acc cca      192
Gln Ser Lys Ala Ile Lys Asp Thr Tyr Ile Val Val Phe Asn Thr Pro
    50                  55                  60

agt gtt ctt aat cta agt aat aac aac acc ata gct gaa ttc gcg gtt      240
Ser Val Leu Asn Leu Ser Asn Asn Asn Thr Ile Ala Glu Phe Ala Val
65                  70                  75                  80

caa caa gcc gag agt tta gtc aat caa tat gat gtc aga gtg atg aaa      288
Gln Gln Ala Glu Ser Leu Val Asn Gln Tyr Asp Val Arg Val Met Lys
                85                  90                  95

aac ttt ggc aat gtg ctc aac ggt gta ctc atc aat gcc agt gcc caa      336
Asn Phe Gly Asn Val Leu Asn Gly Val Leu Ile Asn Ala Ser Ala Gln
            100                 105                 110

caa gtt aaa gca ctg ctt aaa gat cca aac gtg aag tac gta gaa caa      384
Gln Val Lys Ala Leu Leu Lys Asp Pro Asn Val Lys Tyr Val Glu Gln
        115                 120                 125

gat caa gtg atg tca gta acg ccc atg atg gaa gcc aat gcg gac caa      432
Asp Gln Val Met Ser Val Thr Pro Met Met Glu Ala Asn Ala Asp Gln
    130                 135                 140

ccg agt ccg acc tgg ggc ata gac aga atc gat caa cgc aac ttg cca      480
Pro Ser Pro Thr Trp Gly Ile Asp Arg Ile Asp Gln Arg Asn Leu Pro
145                 150                 155                 160

ttg gat aac aac tat cac acg gat tac gat gga tca ggt gtg acc gcc      528
Leu Asp Asn Asn Tyr His Thr Asp Tyr Asp Gly Ser Gly Val Thr Ala
                165                 170                 175

ttt gtt att gat act ggg gtg cta aat aca cac aat gag ttc ggc ggc      576
Phe Val Ile Asp Thr Gly Val Leu Asn Thr His Asn Glu Phe Gly Gly
            180                 185                 190

cgc gca agc agt ggc tat gac ttt atc gat aat gat tac gat acg act      624
Arg Ala Ser Ser Gly Tyr Asp Phe Ile Asp Asn Asp Tyr Asp Thr Thr
        195                 200                 205

gac tgt aac ggt cat ggt acc cat gtg gcg ggg acg att ggc ggc tca      672
Asp Cys Asn Gly His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Ile Gly Gly Ser
    210                 215                 220

acc tac ggt gtc gcg aaa aac gtc aat gtg gtg ggc gtc aga gtg ctt      720
```

```
Thr Tyr Gly Val Ala Lys Asn Val Asn Val Val Gly Val Arg Val Leu
225                 230                 235                 240

aac tgt tca ggt tct ggc agt aac tct ggc gtg att gca ggg ata aac  768
Asn Cys Ser Gly Ser Gly Ser Asn Ser Gly Val Ile Ala Gly Ile Asn
                245                 250                 255

tgg gtg aaa aac aat gct tct ggc ccc gct gtc gcg aac atg agt tta  816
Trp Val Lys Asn Asn Ala Ser Gly Pro Ala Val Ala Asn Met Ser Leu
            260                 265                 270

ggg ggc ggc gcc tcc caa gcc acg gat gat gcc gtc aat gcc gct gtt  864
Gly Gly Gly Ala Ser Gln Ala Thr Asp Asp Ala Val Asn Ala Ala Val
        275                 280                 285

gcc gca ggg atc acc ttc gtc gtc gca gcc ggc aat gac aat agt aat  912
Ala Ala Gly Ile Thr Phe Val Val Ala Ala Gly Asn Asp Asn Ser Asn
    290                 295                 300

gcc tgt aat tac tcc cca gct cgt gcc gca gat gcc atc act gtc ggt  960
Ala Cys Asn Tyr Ser Pro Ala Arg Ala Ala Asp Ala Ile Thr Val Gly
305                 310                 315                 320

tca acc acc agt aac gat tcc cgc tcg agt ttt tct aac tac ggg act 1008
Ser Thr Thr Ser Asn Asp Ser Arg Ser Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Thr
                325                 330                 335

tgc ctt gat atc tat gcg ccc ggt tcg agc ata act tcc tct tgg tat 1056
Cys Leu Asp Ile Tyr Ala Pro Gly Ser Ser Ile Thr Ser Ser Trp Tyr
            340                 345                 350

acc tca aat tca gcg act aat acc att agt ggc acc tca atg gct tcc 1104
Thr Ser Asn Ser Ala Thr Asn Thr Ile Ser Gly Thr Ser Met Ala Ser
        355                 360                 365

ccc cat gtg gca ggc gtc gcg gca tta tac tta gat gaa aac cct aac 1152
Pro His Val Ala Gly Val Ala Ala Leu Tyr Leu Asp Glu Asn Pro Asn
    370                 375                 380

ctc tcc ccc gca cag gtg acg aac tta ctc aag acg cgc gcc act gcg 1200
Leu Ser Pro Ala Gln Val Thr Asn Leu Leu Lys Thr Arg Ala Thr Ala
385                 390                 395                 400

gac aaa gtc aca gat gct aag aca ggc tca ccg aat aag tta ctg ttt 1248
Asp Lys Val Thr Asp Ala Lys Thr Gly Ser Pro Asn Lys Leu Leu Phe
                405                 410                 415

tca ctt gca aat gat gat ggt ggc tgt ggc aat gat tgc ccc gtt gac 1296
Ser Leu Ala Asn Asp Asp Gly Gly Cys Gly Asn Asp Cys Pro Val Asp
            420                 425                 430

gag act cag ctg caa aat aat gtg ggt att gcg atc agt gga gcc aca 1344
Glu Thr Gln Leu Gln Asn Asn Val Gly Ile Ala Ile Ser Gly Ala Thr
        435                 440                 445

ggt tca gcg act tat tac tat atc gat gtc ccc gca aat gcg gca agt 1392
Gly Ser Ala Thr Tyr Tyr Tyr Ile Asp Val Pro Ala Asn Ala Ala Ser
    450                 455                 460

tta ggc atc aac ctc gcg ggg ggc tct ggc gat gcg gat att tat gtg 1440
Leu Gly Ile Asn Leu Ala Gly Gly Ser Gly Asp Ala Asp Ile Tyr Val
```

```
465                 470                 475                 480

agc caa gga caa aaa ccg act acg acc agc tat caa tgc cgc cca tat     1488
Ser Gln Gly Gln Lys Pro Thr Thr Thr Ser Tyr Gln Cys Arg Pro Tyr
                485                 490                 495

caa aat ggc aac aat gag agc tgt aat ttc act gca cct acg gcg ggt     1536
Gln Asn Gly Asn Asn Glu Ser Cys Asn Phe Thr Ala Pro Thr Ala Gly
            500                 505                 510

cgt tgg tac gtg atg gtt caa ggc tat agc aat tat gcc aac gcc cag     1584
Arg Trp Tyr Val Met Val Gln Gly Tyr Ser Asn Tyr Ala Asn Ala Gln
        515                 520                 525

ctg aca gct agc tac aac ctc aat ggc ggc gga aat tgt acc gat gcg     1632
Leu Thr Ala Ser Tyr Asn Leu Asn Gly Gly Gly Asn Cys Thr Asp Ala
    530                 535                 540

aac tgc tta acc aat ggc gta ccc gtc acg aat tta agc gga gca acg     1680
Asn Cys Leu Thr Asn Gly Val Pro Val Thr Asn Leu Ser Gly Ala Thr
545                 550                 555                 560

gga acg gaa gcc ctg tat aaa atc gtc gtc cca gcg aat agc caa ctc     1728
Gly Thr Glu Ala Leu Tyr Lys Ile Val Val Pro Ala Asn Ser Gln Leu
                565                 570                 575

agt att acc acc agt ggc ggg act gga gac gtg gat ctg tat gtc aaa     1776
Ser Ile Thr Thr Ser Gly Gly Thr Gly Asp Val Asp Leu Tyr Val Lys
            580                 585                 590

gca ggg act gtc cca acg act acc agc tat gat tgt cgt ccc tat aaa     1824
Ala Gly Thr Val Pro Thr Thr Thr Ser Tyr Asp Cys Arg Pro Tyr Lys
        595                 600                 605

aac ggt aac aat gaa agc tgt tcg att acc gtc act caa gct gga act     1872
Asn Gly Asn Asn Glu Ser Cys Ser Ile Thr Val Thr Gln Ala Gly Thr
    610                 615                 620

tac cat gtg atg tta cgt ggt tat gct aat tac tcg ggc gtt caa ctg     1920
Tyr His Val Met Leu Arg Gly Tyr Ala Asn Tyr Ser Gly Val Gln Leu
625                 630                 635                 640

agc gca agc tac tag                                                1935
Ser Ala Ser Tyr
```

<210> 36
<211> 644
<212> PRT
<213> Shewanella sp.

<400> 36

```
Met Ser Arg Ser Pro Trp Arg His Lys Lys Lys Met Glu Phe Asn Met
1               5                   10                  15

His Lys Lys His Leu Ile Ala Val Ala Val Ala Thr Gly Leu Ala Tyr
            20                  25                  30
```

```
Phe Pro Val Asn Ala Asn Glu Tyr Gln Ala Thr Met Val Ser Val Pro
        35                  40                  45

Gln Ser Lys Ala Ile Lys Asp Thr Tyr Ile Val Val Phe Asn Thr Pro
    50                  55                  60

Ser Val Leu Asn Leu Ser Asn Asn Asn Thr Ile Ala Glu Phe Ala Val
65                  70                  75                  80

Gln Gln Ala Glu Ser Leu Val Asn Gln Tyr Asp Val Arg Val Met Lys
                85                  90                  95

Asn Phe Gly Asn Val Leu Asn Gly Val Leu Ile Asn Ala Ser Ala Gln
            100                 105                 110

Gln Val Lys Ala Leu Leu Lys Asp Pro Asn Val Lys Tyr Val Glu Gln
        115                 120                 125

Asp Gln Val Met Ser Val Thr Pro Met Met Glu Ala Asn Ala Asp Gln
    130                 135                 140

Pro Ser Pro Thr Trp Gly Ile Asp Arg Ile Asp Gln Arg Asn Leu Pro
145                 150                 155                 160

Leu Asp Asn Asn Tyr His Thr Asp Tyr Asp Gly Ser Gly Val Thr Ala
                165                 170                 175

Phe Val Ile Asp Thr Gly Val Leu Asn Thr His Asn Glu Phe Gly Gly
            180                 185                 190

Arg Ala Ser Ser Gly Tyr Asp Phe Ile Asp Asn Asp Tyr Asp Thr Thr
        195                 200                 205

Asp Cys Asn Gly His Gly Thr His Val Ala Gly Thr Ile Gly Gly Ser
    210                 215                 220

Thr Tyr Gly Val Ala Lys Asn Val Asn Val Val Gly Val Arg Val Leu
225                 230                 235                 240

Asn Cys Ser Gly Ser Gly Ser Asn Ser Gly Val Ile Ala Gly Ile Asn
                245                 250                 255

Trp Val Lys Asn Asn Ala Ser Gly Pro Ala Val Ala Asn Met Ser Leu
            260                 265                 270
```

```
Gly Gly Gly Ala Ser Gln Ala Thr Asp Asp Ala Val Asn Ala Ala Val
        275                 280                 285

Ala Ala Gly Ile Thr Phe Val Val Ala Ala Gly Asn Asp Asn Ser Asn
    290                 295                 300

Ala Cys Asn Tyr Ser Pro Ala Arg Ala Ala Asp Ala Ile Thr Val Gly
305                 310                 315                 320

Ser Thr Thr Ser Asn Asp Ser Arg Ser Ser Phe Ser Asn Tyr Gly Thr
                325                 330                 335

Cys Leu Asp Ile Tyr Ala Pro Gly Ser Ser Ile Thr Ser Ser Trp Tyr
            340                 345                 350

Thr Ser Asn Ser Ala Thr Asn Thr Ile Ser Gly Thr Ser Met Ala Ser
        355                 360                 365

Pro His Val Ala Gly Val Ala Ala Leu Tyr Leu Asp Glu Asn Pro Asn
    370                 375                 380

Leu Ser Pro Ala Gln Val Thr Asn Leu Leu Lys Thr Arg Ala Thr Ala
385                 390                 395                 400

Asp Lys Val Thr Asp Ala Lys Thr Gly Ser Pro Asn Lys Leu Leu Phe
                405                 410                 415

Ser Leu Ala Asn Asp Asp Gly Gly Cys Gly Asn Asp Cys Pro Val Asp
            420                 425                 430

Glu Thr Gln Leu Gln Asn Asn Val Gly Ile Ala Ile Ser Gly Ala Thr
        435                 440                 445

Gly Ser Ala Thr Tyr Tyr Tyr Ile Asp Val Pro Ala Asn Ala Ala Ser
    450                 455                 460

Leu Gly Ile Asn Leu Ala Gly Gly Ser Gly Asp Ala Asp Ile Tyr Val
465                 470                 475                 480

Ser Gln Gly Gln Lys Pro Thr Thr Thr Ser Tyr Gln Cys Arg Pro Tyr
                485                 490                 495

Gln Asn Gly Asn Asn Glu Ser Cys Asn Phe Thr Ala Pro Thr Ala Gly
            500                 505                 510

Arg Trp Tyr Val Met Val Gln Gly Tyr Ser Asn Tyr Ala Asn Ala Gln
```

515 520 525

Leu Thr Ala Ser Tyr Asn Leu Asn Gly Gly Gly Asn Cys Thr Asp Ala
530 535 540

Asn Cys Leu Thr Asn Gly Val Pro Val Thr Asn Leu Ser Gly Ala Thr
545 550 555 560

Gly Thr Glu Ala Leu Tyr Lys Ile Val Val Pro Ala Asn Ser Gln Leu
565 570 575

Ser Ile Thr Thr Ser Gly Gly Thr Gly Asp Val Asp Leu Tyr Val Lys
580 585 590

Ala Gly Thr Val Pro Thr Thr Thr Ser Tyr Asp Cys Arg Pro Tyr Lys
595 600 605

Asn Gly Asn Asn Glu Ser Cys Ser Ile Thr Val Thr Gln Ala Gly Thr
610 615 620

Tyr His Val Met Leu Arg Gly Tyr Ala Asn Tyr Ser Gly Val Gln Leu
625 630 635 640

Ser Ala Ser Tyr

<210> 37
<211> 485
<212> PRT
<213> Artificial sequence

<220>
<223> SEQ ID No.4 from WO 2000/060060 (AA560)

<400> 37

His His Asn Gly Thr Asn Gly Thr Met Met Gln Tyr Phe Glu Trp Tyr
1 5 10 15

Leu Pro Asn Asp Gly Asn His Trp Asn Arg Leu Arg Ser Asp Ala Ser
20 25 30

Asn Leu Lys Asp Lys Gly Ile Ser Ala Val Trp Ile Pro Pro Ala Trp
35 40 45

Lys Gly Ala Ser Gln Asn Asp Val Gly Tyr Gly Ala Tyr Asp Leu Tyr
50 55 60

```
Asp Leu Gly Glu Phe Asn Gln Lys Gly Thr Ile Arg Thr Lys Tyr Gly
65                  70                  75                  80

Thr Arg Asn Gln Leu Gln Ala Ala Val Asn Ala Leu Lys Ser Asn Gly
                85                  90                  95

Ile Gln Val Tyr Gly Asp Val Val Met Asn His Lys Gly Gly Ala Asp
            100                 105                 110

Ala Thr Glu Met Val Arg Ala Val Glu Val Asn Pro Asn Asn Arg Asn
        115                 120                 125

Gln Glu Val Ser Gly Glu Tyr Thr Ile Glu Ala Trp Thr Lys Phe Asp
    130                 135                 140

Phe Pro Gly Arg Gly Asn Thr His Ser Asn Phe Lys Trp Arg Trp Tyr
145                 150                 155                 160

His Phe Asp Gly Val Asp Trp Asp Gln Ser Arg Lys Leu Asn Asn Arg
                165                 170                 175

Ile Tyr Lys Phe Arg Gly Asp Gly Lys Gly Trp Asp Trp Glu Val Asp
            180                 185                 190

Thr Glu Asn Gly Asn Tyr Asp Tyr Leu Met Tyr Ala Asp Ile Asp Met
        195                 200                 205

Asp His Pro Glu Val Val Asn Glu Leu Arg Asn Trp Gly Val Trp Tyr
    210                 215                 220

Thr Asn Thr Leu Gly Leu Asp Gly Phe Arg Ile Asp Ala Val Lys His
225                 230                 235                 240

Ile Lys Tyr Ser Phe Thr Arg Asp Trp Ile Asn His Val Arg Ser Ala
                245                 250                 255

Thr Gly Lys Asn Met Phe Ala Val Ala Glu Phe Trp Lys Asn Asp Leu
            260                 265                 270

Gly Ala Ile Glu Asn Tyr Leu Asn Lys Thr Asn Trp Asn His Ser Val
        275                 280                 285

Phe Asp Val Pro Leu His Tyr Asn Leu Tyr Asn Ala Ser Lys Ser Gly
    290                 295                 300

Gly Asn Tyr Asp Met Arg Gln Ile Phe Asn Gly Thr Val Val Gln Arg
```

```
305                 310                 315                 320

His Pro Met His Ala Val Thr Phe Val Asp Asn His Asp Ser Gln Pro
                325                 330                 335

Glu Glu Ala Leu Glu Ser Phe Val Glu Glu Trp Phe Lys Pro Leu Ala
            340                 345                 350

Tyr Ala Leu Thr Leu Thr Arg Glu Gln Gly Tyr Pro Ser Val Phe Tyr
        355                 360                 365

Gly Asp Tyr Tyr Gly Ile Pro Thr His Gly Val Pro Ala Met Lys Ser
    370                 375                 380

Lys Ile Asp Pro Ile Leu Glu Ala Arg Gln Lys Tyr Ala Tyr Gly Arg
385                 390                 395                 400

Gln Asn Asp Tyr Leu Asp His His Asn Ile Ile Gly Trp Thr Arg Glu
                405                 410                 415

Gly Asn Thr Ala His Pro Asn Ser Gly Leu Ala Thr Ile Met Ser Asp
            420                 425                 430

Gly Ala Gly Gly Asn Lys Trp Met Phe Val Gly Arg Asn Lys Ala Gly
        435                 440                 445

Gln Val Trp Thr Asp Ile Thr Gly Asn Arg Ala Gly Thr Val Thr Ile
    450                 455                 460

Asn Ala Asp Gly Trp Gly Asn Phe Ser Val Asn Gly Gly Ser Val Ser
465                 470                 475                 480

Ile Trp Val Asn Lys
                485
```

<210> 38
<211> 483
<212> PRT
<213> Artificial Sequence

<220>
<223> SEQ ID NO.2 from WO 2005/108540 and WO 2005/108537

<400> 38

```
His His Asn Gly Thr Asn Gly Thr Met Met Gln Tyr Phe Glu Trp Tyr
1               5                   10                  15
```

```
Leu Pro Asn Asp Gly Asn His Trp Asn Arg Leu Arg Ser Asp Ala Ser
            20                  25                  30

Asn Leu Lys Asp Lys Gly Ile Ser Ala Val Trp Ile Pro Pro Ala Trp
        35                  40                  45

Lys Gly Ala Ser Gln Asn Asp Val Gly Tyr Gly Ala Tyr Asp Leu Tyr
    50                  55                  60

Asp Leu Gly Glu Phe Asn Gln Lys Gly Thr Ile Arg Thr Lys Tyr Gly
65                  70                  75                  80

Thr Arg Asn Gln Leu Gln Ala Ala Val Asn Ala Leu Lys Ser Asn Gly
                85                  90                  95

Ile Gln Val Tyr Gly Asp Val Val Met Asn His Lys Gly Gly Ala Asp
            100                 105                 110

Ala Thr Glu Met Val Lys Ala Val Glu Val Asn Pro Asn Asn Arg Asn
        115                 120                 125

Gln Glu Val Ser Gly Glu Tyr Thr Ile Glu Ala Trp Thr Lys Phe Asp
    130                 135                 140

Phe Pro Gly Arg Gly Asn Thr His Ser Asn Phe Lys Trp Arg Trp Tyr
145                 150                 155                 160

His Phe Asp Gly Val Asp Trp Asp Gln Ser Arg Lys Leu Asn Asn Arg
                165                 170                 175

Ile Tyr Lys Phe Arg Gly Lys Gly Trp Asp Trp Glu Val Asp Thr Glu
            180                 185                 190

Phe Gly Asn Tyr Asp Tyr Leu Met Tyr Ala Asp Ile Asp Met Asp His
        195                 200                 205

Pro Glu Val Val Asn Glu Leu Arg Asn Trp Gly Val Trp Tyr Thr Asn
    210                 215                 220

Thr Leu Gly Leu Asp Gly Phe Arg Ile Asp Ala Val Lys His Ile Lys
225                 230                 235                 240

Tyr Ser Phe Thr Arg Asp Trp Ile Asn His Val Arg Ser Ala Thr Gly
                245                 250                 255

Lys Asn Met Phe Ala Val Ala Glu Phe Trp Lys Asn Asp Leu Gly Ala
```

260 265 270

Ile Glu Asn Tyr Leu Asn Lys Thr Asn Trp Asn His Ser Val Phe Asp
275 280 285

Val Pro Leu His Tyr Asn Leu Tyr Asn Ala Ser Lys Ser Gly Gly Asn
290 295 300

Tyr Asp Met Arg Gln Ile Phe Asn Gly Thr Val Val Gln Lys His Pro
305 310 315 320

Met His Ala Val Thr Phe Val Asp Asn His Asp Ser Gln Pro Glu Glu
325 330 335

Ala Leu Glu Ser Phe Val Glu Glu Trp Phe Lys Pro Leu Ala Tyr Ala
340 345 350

Leu Thr Leu Thr Arg Glu Gln Gly Tyr Pro Ser Val Phe Tyr Gly Asp
355 360 365

Tyr Tyr Gly Ile Pro Thr His Gly Val Pro Ala Met Lys Ser Lys Ile
370 375 380

Asp Pro Ile Leu Glu Ala Arg Gln Lys Tyr Ala Tyr Gly Arg Gln Asn
385 390 395 400

Asp Tyr Leu Asp His His Asn Ile Ile Gly Trp Thr Arg Glu Gly Asn
405 410 415

Thr Ala His Pro Asn Ser Gly Leu Ala Thr Ile Met Ser Asp Gly Ala
420 425 430

Gly Gly Asn Lys Trp Met Phe Val Gly Arg Asn Lys Ala Gly Gln Val
435 440 445

Trp Thr Asp Ile Thr Gly Asn Lys Ala Gly Thr Val Thr Ile Asn Ala
450 455 460

Asp Gly Trp Gly Asn Phe Ser Val Asn Gly Gly Ser Val Ser Ile Trp
465 470 475 480

Val Asn Lys

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine α-Amylase-Variante, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann:

   M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R

2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei die α-Amylase-Variante durch zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber der α-Amylase AA560 gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560), insbesondere wobei die α-Amylase-Variante folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560).

3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die genannte α-Amylase-Variante in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Amylase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,000008 bis 0,072 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,001 bis 0,072 Gew.-% und für Textilwaschmittel 0,0009 bis 0,04 Gew.-% umfaßt.

4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine Protease, vorzugsweise eine Subtilisin-Protease, insbesondere wobei die Protease in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Protease-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,13 Gew.-% enthalten ist, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,003 bis 0,13 Gew.-% umfaßt.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 4, wobei es sich bei der Subtilisin-Protease um eine Wildtyp Protease oder um eine Protease-Variante handelt, wobei es sich bei der Wildtyp-Protease um eine der folgenden handelt:

   - Die Alkalische Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
   - die Alkalische Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder eine hierzu mindestens zu 70% identische Alkalische Protease,
   - die Alkalische Protease aus *Bacillus sp.* (DSM 14390) oder eine hierzu mindestens zu 98,5% identische Alkalische Protease,
   - die Alkalische Protease aus *Bacillus sp.* (DSM 14392) oder eine hierzu mindestens zu 98,1% identische Alkalische Protease,
   - die Alkalische Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14393) oder eine hierzu mindestens zu 70% identische Alkalische Protease,
   - die in SEQ ID NO. 4 der Anmeldung WO 2005/063974 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 40% identische Alkalische Protease,
   - die in SEQ ID NO. 4 der Anmeldung WO 2005/103244 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 80% identische Alkalische Protease,
   - die in SEQ ID NO. 7 der Anmeldung WO 2005/103244 A1 beschriebene Alkalische Protease oder eine hierzu mindestens zu 80% identische Alkalische Protease und
   - die in SEQ ID NO. 2 der Anmeldung DE 102005028295.4 beschriebene Protease oder eine hierzu mindestens zu 66% identische Protease.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 5, wobei es sich bei der Protease-Variante um eine mit einer Aminosäureänderung gegenüber einer mit der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* homologisierbaren Ausgangs-Protease in einer oder mehreren der folgenden Positionen handelt: 3, 4, 36, 42, 43, 47, 56, 61, 69, 87, 96, 99, 101, 102, 104, 114, 118, 120, 130, 139, 141, 142, 154, 157, 188, 193, 199,205,211,224,229,236,237,242,243,250, 253, 255 und 268, in der Zählung der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus,* insbesondere wobei es sich bei der Protease-Variante um eine mit einer Aminosäureänderung gegenüber dem Ausgangsmolekül in einer oder mehreren der folgenden Positionen handelt: 3, 4, 43, 61, 188, 193, 199, 211, 224, 250 und 253, insbesondere wobei es sich um einen oder mehrere der Aminosäureaustausche S3T, V4I, I43V, G61A, A188P, V193M, V199I, L211 D, L211E, L211G, L211N oder L211Q, A224V, S250G und S253N handelt, insbesondere wobei das Ausgangsmolekül die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus,* vorzugsweise aus *Bacillus lentus* DSM 5483, oder eine Variante davon ist.

7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend eine Glucanase, die pflanzliche Polysaccharide hydrolysiert, insbesondere eine Hemicellulase, insbesondere wobei die Glucanase in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Glucanase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,075 Gew.-% enthalten ist, insbesondere wobei es sich bei der Glucanase beziehungsweise Hemicellulase um eine β-Glucanase, Mannanase oder Pullulanase handelt.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine Cellulase, insbesondere wobei die Cellulase in dem vollformulierten Mittel in einer Konzentration des Cellulase-Enzymproteins von 0,000001 bis 5 Gew.-% und zunehmend bevorzugt zu 0,0000025 bis 1 Gew.-%, zu 0,000005 bis 0,5 Gew.-%, zu 0,0000075 bis 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00001 bis 0,072 Gew.-% enthalten ist.

9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen oder mehrere Inhaltsstoffen aus der Gruppe der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Komplexbildner, Phosphonate, Polycarboxylate wie Citrate und polymeren Polycarboxylate, aber auch Dispergatoren und starken Salze, insbesondere Natrium- und/oder Calciumsalze aufweist.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es fest ist oder zumindest eine feste Phase aufweist, welche die erfindungsrelevante Amylase in gegebenenfalls beschichteter Form enthält, wobei der Wassergehalt des festen Mittels beziehungsweise der festen Phase 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-% und insbesondere maximal 15 Gew.-% beträgt, oder **dadurch gekennzeichnet, dass** es oder eine Phase davon, welche die erfindungsrelevante Amylase enthält, einen Wassergehalt von 50 bis 99 Gew.-% aufweist.

11. Wasch- oder Reinigungsverfahren, in dem eine α-Amylase-Variante zur Wirkung kommt, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann:

M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R

12. Wasch- oder Reinigungsverfahren nach Anspruch 11, wobei die α-Amylase-Variante durch zunehmend bevorzugt zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber der α-Amylase AA560 gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560), insbesondere wobei die α-Amylase-Variante folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184-(Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560).

13. Wasch- oder Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, wobei die α-Amylase in einer Konzentration von 0,000000005 bis 0,25 g pro l Waschflotte und zunehmend bevorzugt zu 0,0000000125 bis 0,05, zu 0,000000025 bis 0,0025 Gew.-%, zu 0,0000000375 bis 0,005 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,00000004 bis 0,0036 g pro l Waschflotte zur Wirkung kommt, wobei weiterhin ganz besonders bevorzugt die Konzentration für maschinelle Geschirrspülmittel 0,00001 bis 0,0036 g pro l Waschflotte und für Textilwaschmittel 0,0000045 bis 0,0016 g pro l Waschflotte umfaßt.

14. Verwendung einer α-Amylase-Variante zum Waschen oder Reinigen, die aus der α-Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann:

M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die α-Amylase-Variante durch zunehmend bevorzugt zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber der α-Amylase AA560 gekennzeichnet ist: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560), insbesondere wobei die α-Amylase-Variante folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α-Amylase AA560).

Figur 1 / Teil 1

```
                1                                                  50
       BLA    (1) --ANLNGTLMQYFEWYMPNDGQHWKRLQNDSAYLAEHGITAVWIPPAYKG
   AMY1048    (1) -SVPVNGTMMQYFEWYLPDDGTLWTKVANNAQSLANLGITALWLPPAYKG
       BSG    (1) -AAPFNGTMMQYFEWYLPDDGTLWTKVANEANNLSSLGITALWLPPAYKG
       BAN    (1) ---AVNGTLMQYFEWYTPNDGQHWKRLQNDAEHLSDIGITAVWIPPAYKG
  B.sp.K38    (1) --DGLNGTMMQYYEWHLENDGQHWNRLHDDAAALSDAGITAIWIPPAYKG
    AAI-10    (1) HHDGTNGTIMQYFEWNVPNDGQHWNRLHNNAQNLKNAGITAIWIPPAWKG
     SP722    (1) HHNGTNGTMMQYFEWHLPNDGNHWNRLRDDASNLRNRGITAIWIPPAWKG
     SP690    (1) HHNGTNGTMMQYFEWYLPNDGNHWNRLRDDAANLKSKGITAVWIPPAWKG
     AA560    (1) HHNGTNGTMMQYFEWYLPNDGNHWNRLRSDASNLKDKGISAVWIPPAWKG
   Amrk385    (1) HHNGTNGTMMQYFEWHLPNDGQHWNRLRNDAANLKNLGITAVWIPPAWKG
  B.sp.707    (1) HHNGTNGTMMQYFEWYLPNDGNHWNRLNSDASNLKSKGITAVWIPPAWKG
  B.sp.7-7    (1) HHNGTNGTMMQYFEWYLPNDGNHWNRLRSDASNLKDKGITAVWIPPAWKG
KSM-AP1378    (1) HHNGTNGTMMQYFEWHLPNDGNHWNRLRDDAANLKSKGITAVWIPPAWKG

                51                                                 100
       BLA   (49) TSQADVGYGAYDLYDLGEFHQKGTVRTKYGTKGELQSAIKSLHSRDINVY
   AMY1048   (50) TSSSDVGYGVYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTKTQYIQAIQAAHTAGMQVY
       BSG   (50) TSRSDVGYGVYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTKAQYLQAIQAAHAAGMQVY
       BAN   (48) LSQSDNGYGPYDLYDLGEFQQKGTVRTKYGTKSELQDAIGSLHSRNVQVY
  B.sp.K38   (49) NSQADVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTKAQLERAIGSLKSNDINVY
    AAI-10   (51) TSQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTKAELERAIRSLKANGIQVY
     SP722   (51) TSQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTRSQLESAIHALKNNGVQVY
     SP690   (51) TSQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTRNQLQAAVTSLKNNGIQVY
     AA560   (51) ASQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTIRTKYGTRNQLQAAVNALKSNGIQVY
   Amrk385   (51) TSQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTIRTKYGTRSQLQSAIASLQNNGIQVY
  B.sp.707   (51) ASQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTRSQLQAAVTSLKNNGIQVY
  B.sp.7-7   (51) ASQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTRNQLQAAVTALKNNGIQVY
KSM-AP1378   (51) TSQNDVGYGAYDLYDLGEFNQKGTVRTKYGTRSQLQGAVTSLKNNGIQVY

                101                                                150
       BLA   (99) GDVVINHKGGADATEDVTAVEVDPADRNRVISGEHRIKAWTHFHFPGRGS
   AMY1048  (100) ADVVFNHKAGADGTELVDAVEVNPSDRNQEISGTYQIQAWTKFDFPGRGN
       BSG  (100) ADVVFDHKGGADGTEWVDAVEVNPSDRNQEISGTYQIQAWTKFDFPGRGN
       BAN   (98) GDVVLNHKAGADATEDVTAVEVNPANRNQETSEEYQIKAWTDFRFPGRGN
  B.sp.K38   (99) GDVVMNHKMGADFTEAVQAVQVNPTNRWQDISGAYTIDAWTGFDFSGRNN
    AAI-10  (101) GDVVMNHKGGADFTERVQAVEVNPQNRNQEVSGTYQIEAWTGFNFPGRGN
     SP722  (101) GDVVMNHKGGADATENVLAVEVNPNNRNQEISGDYTIEAWTKFDFPGRGN
     SP690  (101) GDVVMNHKGGADGTEIVNAVEVNRSNRNQETSGEYAIEAWTKFDFPGRGN
     AA560  (101) GDVVMNHKGGADATEMVRAVEVNPNNRNQEVSGEYTIEAWTKFDFPGRGN
   Amrk385  (101) GDVVMNHKGGADGTEWVQAVEVNPSNRNQEVTGEYTIEAWTKFDFPGRGN
  B.sp.707  (101) GDVVMNHKGGADATEMVRAVEVNPNNRNQEVTGEYTIEAWTRFDFPGRGN
  B.sp.7-7  (101) GDVVMNHKGGADATEMVRAVEVNPSNRNQEVSGDYTIEAWTRFDFPGRGN
KSM-AP1378  (101) GDVVMNHKGGADGTEMVNAVEVNRSNRNQEISGEYTIEAWTKFDFPGRGN
```

Figur 1 / Teil 2

```
                151                                                 200
      BLA  (149) TYSDFKWHWYHFDGTDWDESR-KLNRIYKFQG--KAWDWEVSNENGNYDY
   AMY1048 (150) TYSSFKWRWYHFDGTDWDESR-KLNRIYKFRGTGKAWDWEVDTENGNYDY
      BSG  (150) TYSSFKWRWYHFDGVDWDESR-KLSRIYKFRGIGKAWDWEVDTENGNYDY
      BAN  (148) TYSDFKWHWYHFDGADWDESR-KISRIFKFRGEGKAWDWEVSSENGNYDY
  B.sp.K38 (149) AYSDFKWRWFHFNGVDWDQRY-QENHIFRFAN--TNWNWRVDEENGNYDY
    AAI-10 (151) QHSSFKWRWYHFDGTDWDQSRQLANRIYKFRGDGKAWDWEVDTENGNYDY
     SP722 (151) TYSDFKWRWYHFDGVDWDQSRQFQNRIYKFRGDGKAWDWEVDSENGNYDY
     SP690 (151) NHSSFKWRWYHFDGTDWDQSRQLQNKIYKFRGTGKAWDWEVDTENGNYDY
     AA560 (151) THSNFKWRWYHFDGVDWDQSRKLNNRIYKFRGDGKGWDWEVDTENGNYDY
   Amrk385 (151) THSSFKWRWYHFDGTDWDQSRQLNNRIYKFRGTGKAWDWEVDTENGNYDY
  B.sp.707 (151) THSSFKWRWYHFDGVDWDQSRRLNNRIYKFRGHGKAWDWEVDTENGNYDY
  B.sp.7-7 (151) THSNFKWRWYHFDGVDWDQSRQLQNRIYKFRGDGKAWDWEVDTENGNYDY
KSM-AP1378 (151) THSNFKWRWYHFDGTDWDQSRQLQNKIYKFRGTGKAWDWEVDIENGNYDY

               201                                                 250
      BLA  (196) LMYADIDYDHPDVAAEIKRWGTWYANELQLDGFRLDAVKHIKFSFLRDWV
   AMY1048 (199) LMYADLDMDHPEVVSELKNWGKWYVTTTNIDGFRLDAVKHIKYSFFPDWL
      BSG  (199) LMYADLDMDHPEVVTELKNWGKWYVNTTNIDGFRLDAVKHIKFSFFPDWL
      BAN  (197) LMYADVDYDHPDVVAETKKWGIWYANELSLDGFRIDAAKHIKFSFLRDWV
  B.sp.K38 (196) LLGSNIDFSHPEVQDELKDWGSWFTDELDLDGYRLDAIKHIPFWYTSDWV
    AAI-10 (201) LMYADVDMDHPEVINELNRWGVWYANTLNLDGFRLDAVKHIKFSFMRDWL
     SP722 (201) LMYADVDMDHPEVVNELRRWGEWYTNTLNLDGFRIDAVKHIKYSFTRDWL
     SP690 (201) LMYADVDMDHPEVIHELRNWGVWYTNTLNLDGFRIDAVKHIKYSFTRDWL
     AA560 (201) LMYADIDMDHPEVVNELRNWGVWYTNTLGLDGFRIDAVKHIKYSFTRDWI
   Amrk385 (201) LMYADVDMDHPEVINELRRWGVWYTNTLNLDGFRIDAVKHIKYSFTRDWL
  B.sp.707 (201) LMYADIDMDHPEVVNELRNWGVWYTNTLGLDGFRIDAVKHIKYSFTRDWI
  B.sp.7-7 (201) LMYADIDMDHPEVVNELRNWGVWYTNTLGLDGFRIGAVKHIKYSFTRDWL
KSM-AP1378 (201) LMYADIDMDHPEVINELRNWGVWYTNTLNLDGFRIDAVKHIKYSYTRDWL

                251                                                 300
      BLA  (246) NHVREKTGKE-MFTVAEYWQNDLGALENYLNKTNFNHSVFDVPLHYQFHA
   AMY1048 (249) SYVRTQTQKP-LFAVGEFWSYDISKLHNYITKTNGSMSLFDAPLHNNFYI
      BSG  (249) SYVRSQTGKP-LFTVGEYWSYDINKLHNYITKTNGTMSLFDAPLHNKFYT
      BAN  (247) QAVRQATGKE-MFTVAEYWQNNAGKLENYLNKTSFNQSVFDVPLHFNLQA
  B.sp.K38 (246) RHQRNEADQD-LFVVGEYWKDDVGALEFYLDEMNWEMSLFDVPLNYNFYR
    AAI-10 (251) GHVRGQTGKN-LFAVAEYWKNDLGALENYLSKTNWTMSAFDVPLHYNLYQ
     SP722 (251) THVRNATGKE-MFAVAEFWKNDLGALENYLNKTNWNHSVFDVPLHYNLYN
     SP690 (251) THVRNTTGKP-MFAVAEFWKNDLGAIENYLNKTSWNHSVFDVPLHYNLYN
     AA560 (251) NHVRSATGKN-MFAVAEFWKNDLGAIENYLNKTNWNHSVFDVPLHYNLYN
   Amrk385 (251) NHVRSTTGKNNMFAVAEFWKNDLGAIENYLHKTNWNHSVFDVPLHYNLYN
  B.sp.707 (251) NHVRSATGKN-MFAVAEFWKNDLGAIENYLQKTNWNHSVFDVPLHYNLYN
  B.sp.7-7 (251) THVRNTTGKN-MFAVAEFWKNDIGAIENYLSKTNWNHSVFDVPLHYNLYN
KSM-AP1378 (251) THVRNTTGKP-MFAVAEFWKNDLAAIENYLNKTSWNHSVFDVPLHYNLYN
```

Figur 1 / Teil 3

```
                  301                                                 350
       BLA  (295) ASTQGGGYDMRKLLNGTVVSKHPLKAVTFVDNHDTQPGQSLESTVQTWFK
   AMY1048  (298) ASKSGGYFDMRTLLNNTLMKDQPTLAVTLVDNHDTEPGQSLQSWVEPWFK
       BSG  (298) ASKSGGAFDMRTLMTNTLMKDQPTLAVTFVDNHDTEPGQALQSWVDPWFK
       BAN  (296) ASSQGGGYDMRRLLDGTVVSRHPEKAVTFVENHDTQPGQSLESTVQTWFK
  B.sp.K38  (295) ASQQGGSYDMRNILRGSLVEAHPMHAVTFVDNHDTQPGESLESWVADWFK
    AAI-10  (300) ASNSSGNYDMRNLLNGTLVQRHPSHAVTFVDNHDTQPGEALESFVQGWFK
      SP722  (300) ASNSGGNYDMAKLLNGTVVQKHPMHAVTFVDNHDSQPGESLESFVQEWFK
      SP690  (300) ASNSGGYYDMRNILNGSVVQKHPTHAVTFVDNHDSQPGEALESFVQQWFK
      AA560  (300) ASKSGGNYDMRQIFNGTVVQRHPMHAVTFVDNHDSQPEEALESFVEEWFK
   Amrk385  (301) ASKSGGNYDMRQILNGTVVSKHPIHAVTFVDNHDSQPGEALESFVEAWFK
  B.sp.707  (300) ASKSGGNYDMRNIFNGTVVQRHPSHAVTFVDNHDSQPEEALESFVEEWFK
  B.sp.7-7  (300) ASRSGGNYDMRQIFNGTVVQRHPTHAVTFVDNHDSQPEEALESFVEEWFK
KSM-AP1378  (300) ASNSGGYFDMRNILNGSVVQKHPIHAVTFVDNHDSQPGEALESFVQSWFK

                  351                                                 400
       BLA  (345) PLAYAFILTRESGYPQVFYGDMYGTKGDSQREIPALKHKIEPILKARKQY
   AMY1048  (348) PLAYAFILTRQEGYPCVFYGDYYGIPKYN---IPALKSKLDPLLIARRDY
       BSG  (348) PLAYAFILTRQEGYPCVFYGDYYGIPQYN---IPSLKSKIDPLLIARRDY
       BAN  (346) PLAYAFILTRESGYPQVFYGDMYGTKGTSPKEIPSLKDNIEPILKARKEY
  B.sp.K38  (345) PLAYATILTREGGYPNVFYGDYYGIPNDN---ISAKKDMIDELLDARQNY
    AAI-10  (350) PLAYATILTREQGYPQVFYGDYYGIPSDG---VPSYRQQIDPLLKARQQY
      SP722  (350) PLAYALILTREQGYPSVFYGDYYGIPTHS---VPAMKAKIDPILEARQNF
      SP690  (350) PLAYALVLTREQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VPAMKSKIDPLLQARQTF
      AA560  (350) PLAYALTLTREQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VPAMKSKIDPILEARQKY
   Amrk385  (351) PLAYALILTREQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VAAMKGKIDPILEARQKY
  B.sp.707  (350) PLAYALTLTREQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VPAMRSKIDPILEARQKY
  B.sp.7-7  (350) PLACALTLTRDQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VPAMKSKIDPILEARQKY
KSM-AP1378  (350) PLAYALILTREQGYPSVFYGDYYGIPTHG---VPSMKSKIDPLLQARQTY

                  401                                                 450
       BLA  (395) AYGAQHDYFDHHDIVGWTREGDSSVANSGLAALITDGPGGAKRMYVGRQN
   AMY1048  (395) AYGTQHDYIDSADIIGWTREGVAEKANSGLAALITDGPGGSKWMYVGKQH
       BSG  (395) AYGTQHDYLDHSDIIGWTREGVTEKPGSGLAALITDGPGGSKWMYVGKQH
       BAN  (396) AYGPQHDYIDHPDVIGWTREGDSSAAKSGLAALITDGPGGSKRMYAGLKN
  B.sp.K38  (392) AYGTQHDYFDHWDVVGWTREGSSSRPNSGLATIMSNGPGGSKWMYVGRQN
    AAI-10  (397) AYGRQHDYFDHWDVIGWTREGNASHPNSGLATIMSDGPGGSKWMYVGRQK
      SP722  (397) AYGTQHDYFDHHNIIGWTREGNTTHPNSGLATIMSDGPGGEKWMYVGQNK
      SP690  (397) AYGTQHDYFDHHDIIGWTREGNSSHPNSGLATIMSDGPGGNKWMYVGKNK
      AA560  (397) AYGRQNDYLDHHNIIGWTREGNTAHPNSGLATIMSDGAGGNKWMFVGRNK
   Amrk385  (398) AYGTQHDYLDHHNIIGWTREGNSAHPNSGLATIMSDGPGGSKWMYVGRHK
  B.sp.707  (397) AYGKQNDYLDHHNIIGWTREGNTAHPNSGLATIMSDGAGGSKWMFVGRNK
  B.sp.7-7  (397) AYGKQNDYLDHHNMIGWTREGNTAHPNSGLATIMSDGPGGNKWMYVGRNK
KSM-AP1378  (397) AYGTQHDYFDHHDIIGWTREGDSSHPNSGLATIMSDGPGGNKWMYVGKHK
```

Figur 1 / Teil 4

```
                451                                                500
      BLA  (445) AGETWHDITGNRSEPVVINSEGWGEFHVNGGSVSIYVQR-----------
  AMY1048  (445) AGKTFYDLTGNRSDTVTINADGWGEFKVNGGSVSIWVPKISTTSQITFTV
      BSG  (445) AGKVFYDLTGNRSDTVTINSDGWGEFKVNGGSVSVWVPRKTTVSTIARPI
      BAN  (446) AGETWYDITGNRSDTVKIGSDGWGEFHVNDGSVSIYVQK-----------
 B.sp.K38  (442) AGQTWTDLTGNNGASVTINGDGWGEFFTNGGSVSVYVNQ-----------
   AAI-10  (447) AGEVWHDMTGNRSGTVTINQDGWGHFFVNGGSVSVWVKR-----------
    SP722  (447) AGQVWHDITGNKPGTVTINADGWANFSVNGGSVSIWVKR-----------
    SP690  (447) AGQVWRDITGNRTGTVTINADGWGNFSVNGGSVSVWVKQ-----------
    AA560  (447) AGQVWTDITGNRAGTVTINADGWGNFSVNGGSVSIWVNK-----------
  Amrk385  (448) AGQVWRDITGNRTGTVTINADGWGNFSVNGGSVSIWVNK-----------
 B.sp.707  (447) AGQVWSDITGNRTGTVTINADGWGNFSVNGGSVSIWVNK-----------
 B.sp.7-7  (447) AGQVWRDITGNRSGTVTINADGWGNFSVNGGSVSIWVNN-----------
KSM-AP1378 (447) AGQVWRDITGNRSGTVTINADGWGNFTVNGGAVSVWVKQ-----------

                501                                                550
      BLA  (484) --------------------------------------------------
  AMY1048  (495) NNATTVWGQNVYVVGNISQLGNWDPVHAVQMTPSSYPTWTVTIPLLQGQN
      BSG  (495) TTRPWTG---EFVRWTEPRLVAWP-------------------------
      BAN  (485) --------------------------------------------------
 B.sp.K38  (481) --------------------------------------------------
   AAI-10  (486) --------------------------------------------------
    SP722  (486) --------------------------------------------------
    SP690  (486) --------------------------------------------------
    AA560  (486) --------------------------------------------------
  Amrk385  (487) --------------------------------------------------
 B.sp.707  (486) --------------------------------------------------
 B.sp.7-7  (486) --------------------------------------------------
KSM-AP1378 (486) --------------------------------------------------

                551                                  591
      BLA  (484) ------------------------------------
  AMY1048  (545) IQFKFIKKDSAGNVIWEDISNRTYTVPTAASGAYTASWNVP
      BSG  (516) ------------------------------------
      BAN  (485) ------------------------------------
 B.sp.K38  (481) ------------------------------------
   AAI-10  (486) ------------------------------------
    SP722  (486) ------------------------------------
    SP690  (486) ------------------------------------
    AA560  (486) ------------------------------------
  Amrk385  (487) ------------------------------------
 B.sp.707  (486) ------------------------------------
 B.sp.7-7  (486) ------------------------------------
KSM-AP1378 (486) ------------------------------------
```

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 17 5303

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 00/60060 A (NOVONORDISK AS [DK] NOVO NORDISK AS [DK]) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) * Seite 15, Zeilen 10-16 * * Sequenz 2 * -----	1-15	INV. C12N9/28 C11D3/386
X	WO 96/23873 A (NOVONORDISK AS [DK]; BISGAARD FRANTZEN HENRIK [DK]; SVENDSEN ALLAN [DK) 8. August 1996 (1996-08-08) * Seite 11, Zeilen 19-22 * * Seite 15, Zeilen 1-4,28 * * Sequenz 1 * -----	1-15	
X	WO 02/10355 A (NOVOZYMES AS [DK]) 7. Februar 2002 (2002-02-07) * Ansprüche 8,9 * * Sequenz 12 * -----	1-15	
X	WO 01/66712 A (NOVOZYMES AS [DK]; ANDERSEN CARSTEN [DK]; BORCHERT TORBEN VEDEL [DK];) 13. September 2001 (2001-09-13) * Anspruch 3 * * Sequenz 12 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C12N C11D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	6. Oktober 2011	Herrmann, Klaus

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
.....
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 11 17 5303

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

06-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0060060 A	12-10-2000	AU 781258 B2	12-05-2005
		BR 0009392 A	08-01-2002
		CA 2365446 A1	12-10-2000
		CN 1367824 A	04-09-2002
		EP 1173554 A2	23-01-2002
		EP 2011864 A1	07-01-2009
		JP 4745503 B2	10-08-2011
		JP 2002540786 A	03-12-2002
		MX PA01009706 A	14-05-2002
WO 9623873 A	08-08-1996	AR 053946 A2	23-05-2007
		AT 360026 T	15-05-2007
		AT 335077 T	15-08-2006
		AU 4483396 A	21-08-1996
		BR 9607735 A	14-07-1998
		CA 2211405 A1	08-08-1996
		CN 1172500 A	04-02-1998
		CN 1624124 A	08-06-2005
		DE 05002888 T1	08-02-2007
		DE 69636408 T2	26-07-2007
		DE 69637036 T2	30-04-2008
		DE 96900894 T1	31-03-2005
		DK 1538155 T3	02-07-2007
		DK 0815208 T3	27-11-2006
		EP 0815208 A1	07-01-1998
		ES 2269020 T1	01-04-2007
		ES 2226609 T1	01-04-2005
		JP 4116074 B2	09-07-2008
		JP H11503003 A	23-03-1999
		JP 2008178412 A	07-08-2008
		PT 1538155 E	05-06-2007
WO 0210355 A	07-02-2002	AR 028979 A1	28-05-2003
		AR 076940 A2	20-07-2011
		AU 7841501 A	13-02-2002
		CA 2416967 A1	07-02-2002
		CA 2702204 A1	07-02-2002
		CN 1529752 A	15-09-2004
		CN 101857858 A	13-10-2010
		EP 1370648 A2	17-12-2003
		EP 2204446 A1	07-07-2010
		EP 2180035 A1	28-04-2010
		EP 2308979 A2	13-04-2011
		EP 2308980 A2	13-04-2011
		EP 2298903 A2	23-03-2011
		JP 2004508815 A	25-03-2004

EPO FORM P0461

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

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 11 17 5303

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

06-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0166712 A	13-09-2001	AR 028515 A1	14-05-2003
		AU 4047301 A	17-09-2001
		CN 1436232 A	13-08-2003
		CN 101532000 A	16-09-2009
		CN 101532001 A	16-09-2009
		EP 1263942 A2	11-12-2002
		EP 2221365 A1	25-08-2010
		EP 2298875 A2	23-03-2011
		EP 2302048 A1	30-03-2011
		JP 2004505606 A	26-02-2004
		US 2009082246 A1	26-03-2009
		US 2003129718 A1	10-07-2003

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 670367 A1 **[0005] [0437]**
- WO 9700324 A1 **[0005] [0437]**
- EP 985731 A1 **[0005]**
- WO 0210356 A2 **[0006] [0024] [0222]**
- WO 0244350 A2 **[0006] [0222]**
- WO 03002711 A2 **[0006] [0222]**
- WO 03054177 A2 **[0006] [0222]**
- DE 10309803 **[0006]**
- WO 03014358 A2 **[0006]**
- WO 9623873 A1 **[0007] [0008] [0039] [0042] [0197]**
- WO 0060060 A2 **[0007] [0008] [0024] [0028] [0039] [0042] [0197] [0437]**
- WO 0166712 A2 **[0007] [0008] [0039] [0042] [0197]**
- WO 9211347 A2 **[0049]**
- WO 9740128 A1 **[0049]**
- WO 9826037 A2 **[0049]**
- DE 102004020430 **[0073] [0074]**
- DE 19616693 **[0111]**
- DE 19616767 **[0111]**
- EP 0525239 A **[0111]**
- WO 9102792 A1 **[0219]**
- WO 9221760 A1 **[0219] [0301]**
- WO 9523221 A1 **[0219] [0301] [0302]**
- WO 02088340 A2 **[0219] [0301]**
- WO 03038082 A2 **[0219] [0301]**
- WO 03054185 A1 **[0219]**
- WO 03056017 A2 **[0219]**
- WO 03055974 A2 **[0219]**
- WO 03054184 A1 **[0219]**
- DE 10138753 A1 **[0222]**
- WO 9629397 A1 **[0225]**
- WO 9812307 A1 **[0225]**
- WO 9714804 A1 **[0225]**
- WO 9634092 A2 **[0225] [0324]**
- WO 9906573 A1 **[0226] [0310]**
- WO 9845398 A1 **[0227]**
- WO 2004058955 A2 **[0227]**
- WO 2004058961 A1 **[0227]**
- EP 2005006178 W **[0227] [0228]**
- WO 2005056782 A2 **[0227]**
- WO 9718287 A **[0236]**
- WO 2005063974 A1 **[0296]**
- WO 2005103244 A1 **[0296]**
- DE 102005028295 **[0296]**
- WO 2005118793 A **[0301]**
- WO 9906515 A1 **[0310]**
- WO 9906516 A1 **[0310]**
- EP 896998 A1 **[0313]**
- WO 9909126 A1 **[0313]**
- DE 102004046116 **[0316]**
- DE 102005041709 **[0409]**
- DE 102005041708 **[0410]**
- WO 2005108540 A1 **[0424] [0429] [0435]**
- WO 2005108537 A1 **[0424] [0429] [0435]**
- WO 2005001064 A **[0437]**
- EP 1022334 A2 **[0437]**
- WO 0060058 A2 **[0437]**
- WO 9923211 A1 **[0437]**
- WO 0164852 A1 **[0437]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. G. GORNALL ; C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.,* 1948, vol. 177, 751-766 **[0218]**
- **TSUKAMOTO et al.** *Biochem. Biophys. Res., Comm.,* 1988, vol. 151 (1), 25-31 **[0437]**