



(11) **EP 2 045 317 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.04.2009 Patentblatt 2009/15

(51) Int Cl.:
C11D 3/33 (2006.01) **C11D 3/386** (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01) **C11D 7/40** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08165247.1**

(22) Anmeldetag: **26.09.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **04.10.2007 DE 102007047433**

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Klein, Thomas
69126 Heidelberg (DE)**
• **Wambach, Wolfgang
51065 Köln (DE)**
• **Moritz, Ralf-Johann
41469 Neuss (DE)**

(54) **Flüssigwasch- und Flüssigreinigungsmittel**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische enthaltend wenigstens einen Komplexbildner sowie wenigstens ein Enzym und deren Verwendung in Flüssigwaschmitteln und Flüssigreinigungsmitteln, wobei der Komplexbildner eine Komplexbildungskonstante zu Cal-

cium von 3 bis 6 und das Calcium-bindende Enzym ein Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym aufweist.

EP 2 045 317 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische auf Basis wenigstens eines Komplexbildners sowie wenigstens eines Enzyms und deren Verwendung in Flüssigwaschmitteln und Flüssigreinemitteln, wobei der Komplexbildner eine Komplexbildungskonstante zu Calcium von 3 bis 6 und das Calcium-bindende Enzym ein Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym aufweist.

[0002] In Wasch- und Reinigungsmitteln werden verschiedene Komplexbildner zum Binden der Härtebildner des Wassers, insbesondere von Calcium- und Magnesiumionen eingesetzt, um das Entstehen unlöslicher Salze (Ablagerungen) und Seifen (Kalkseifen) zu verhindern. Bekannte Vertreter sogenannter organischer Buildersubstanzen sind Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), Iminodisuccinat (IDS), Hydroxyiminodisuccinat (HIDS), Glycerindisuccinate, Glycerintrisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA), deren Derivate oder deren Salze mit Alkalimetallen, bevorzugt mit Natrium und/oder Kalium. Mit den Härtebildnern des Wassers bilden diese Komplexmittel sogenannte Chelate und verhindern auf diese Weise die unerwünschte Bildung von Ablagerungen und Seifen.

[0003] So ist beispielsweise die Kombination von Komplexmitteln, bevorzugt von IDS, mit Enzymen in Flüssigwaschmitteln aus US 2002/0004475 A1 bekannt. WO 2005 052 108 A1 offenbart ein Gemisch aus Tetranatriumiminodisuccinat und Enzym in einer nicht-wässrigen Carrier Komponente, einem Öl oder einem Gel. Auch US 2007/0129277 A1 offenbart eine Geschirrrreinigungsmittelformulierung auf Basis von IDS, Enzym und einer nicht-wässrigen Carrier Komponente, einem Mineralöl.

[0004] Nachteilig an den im Stand der Technik beschriebenen Flüssigwaschmitteln auf Basis von IDS und Enzym ist ihre mangelnde Lagerstabilität, wenn diese als Flüssigwaschmittel oder Flüssigreiner konfektioniert werden. Gerade Einflüsse von Temperatur und Protolyse oder Autolyse erschweren jedoch den Einsatz von IDS und Enzymen in Flüssigwaschmitteln und Flüssigreinigern.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung Komplexbildner basierter, Enzym-haltiger Flüssigwaschmittel oder Flüssigreiner die einerseits Temperatureinflüssen, Protolyse oder Autolyse auch bei längerer Lagerung widerstehen, andererseits aber auch die Erfordernisse an moderne Wasch- und Reinigungsmittel, nämlich die Entfaltung ihrer vollen wasch- bzw. reinigungsaktiven Wirksamkeit bei niedrigen Wasch- bzw. Reinigungstemperaturen, erfüllen.

[0006] Die Lösung und somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Stoffgemisch das eine Kombination wenigstens eines Komplexbildners mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6, bevorzugt von 3,1 bis 5,9, besonders bevorzugt von 3,5 bis 5,2 mit wenigstens einem Calcium-bindenden Enzym mit einem Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym, bevorzugt von 1 bis 5 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym, besonders bevorzugt von 1 bis 3 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Stoffgemisch aus den beiden Komponenten Komplexbildner und Calcium-bindendem Enzym mit einem Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym.

[0007] Zur Klarstellung sei angemerkt, dass vom Rahmen der Erfindung alle nachfolgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Definitionen und Parameter in beliebigen Kombinationen umfasst sind.

[0008] Erfindungsgemäß bevorzugte Komplexbildner sind IDS, HEIDA (N-(2-Hydroxyethylimino-diessigsäure)-di-natriumsalz) und/oder EDDS, deren Derivate und/oder deren Salze mit Alkalimetallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird IDS, dessen Derivate oder dessen Salze mit Alkalimetallen, insbesondere Kalium oder Natrium. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird aber auch HEIDA eingesetzt.

[0009] Erfindungsgemäß bevorzugt wird das Stoffgemisch enthaltend Komplexbildner und Calcium-bindendes Enzym konfektioniert in Flüssigwaschmitteln oder Flüssigreinemitteln, in Reinigungslösungen oder Waschflotten bei Temperaturen von 10 bis 65 °C, besonders bevorzugt bei 15 bis 40 °C, insbesondere bevorzugt bei 20 bis 30 °C eingesetzt. Die wässrigen Reinigungslösungen oder Waschflotten weisen dabei bevorzugt einen pH-Wert von 6 bis 14, besonders bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 13, insbesondere bevorzugt einen pH-Wert von 8 bis 10 auf.

[0010] Bevorzugte Calcium-bindende Enzyme im Sinne der vorliegenden Erfindung mit dem oben definierten Calcium-Bindevermögen sind Lipasen, Cellulasen, Proteasen oder alpha-Amylasen.

[0011] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Lipasen stammen von Humicola oder Pseudomonas, insbesondere bevorzugt von Humicola lanuginosa (EP-A 0 258 068), Humicola insolens (WO 96/13580), Pseudomonas alcaligenes, Pseudomonas pseudoalcaligenes (EP-A 0 218 272), Pseudomonas cepacia (EP-A 0 331 376), Pseudomonas stutzeri (GB 1,372,034), Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas sp strain SD 705 (WO 95/06720 und WO 96/27002) oder Pseudomonas wisconsinensis (WO 96/12012) ab. Erfindungsgemäß insbesondere ganz besonders bevorzugt sind aus Humicola lanuginosa erhaltliche bzw. mit Aminosäureaustausch D 96 h weiterentwickelte Lipasen, insbesondere solche unter dem Handelsnamen Lipex® (hier Lipex®100) oder Lumafast®.

[0012] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Proteasen sind alkalische, mikrobielle Proteasen oder Trypsin-artige Proteasen, ganz besonders bevorzugt von Bacillus subtilisin Novo, Bacillus subtilisin Carlsberg, Bacillus subtilisin 309,

Bacillus. subtilisin 147, Bacillus. subtilisin 168 (WO 89/06279), Fusarium proteasen (WO89/06270 und WO 94/25583), besonders bevorzugt Varianten aus WO 92/19729, WO 98/20115, WO 98/20116 oder WO 98/34946, insbesondere bevorzugt mit Substitutionen in den Positionen 27, 36, 57, 68, 76, 87, 97, 101, 104, 106, 120, 123, 167, 170, 194, 206, 218, 222, 224, 235, 245, 252 und 274, insbesondere ganz besonders bevorzugt solche unter dem Handelsnamen

Polarzyme® (hier Polarzyme®12), Purafect® oder Properase®.

[0013] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte alpha-Amylasen stammen von Bacillus licheniformis (GB 1,296,839), ganz besonders bevorzugt von Varianten mit Substitutionen in einer oder mehreren der Positionen 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 und 444 ab. Insbesondere besonders bevorzugt werden solche unter dem Handelsnamen Stainzyme® (hier Stainzyme®12) oder Purastar® eingesetzt.

[0014] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Cellulasen stammen von Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, ganz besonders bevorzugt von Humicola insolens, Myceliophthora thermophila, Fusarium oxysporum (US 4,435,307; US 5,648,263; US 5,691,178; US 5,776,757; WO 89/09259) ab. Insbesondere besonders bevorzugt werden Varianten aus EP 0 495 257, EP 0 531 372, WO 96/11262, WO 96/29397, WO 98/08940, WO 94/07998, EP 0 531 315, US 5,457,046, US 5,686,593, US 5,763,254, WO 95/24471, WO 98/12307 und PCT/DK98/00299, insbesondere ganz besonders bevorzugt werden solche unter dem Handelsnamen Celluzyme® (hier Celluzyme®0,7), Genencor detergent cellulase L oder IndiAge® Neutra eingesetzt.

[0015] Überraschenderweise zeigt ein Stoffgemisch enthaltend wenigstens einen Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 und wenigstens ein Calcium-bindendes Enzym mit einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym hervorragende Reinigungsleistungen bei der Anwendung in Reinigern oder Waschmitteln, auch bei niedrigen Waschttemperaturen, und erlaubt eine Lagerung entsprechender Reinigungsformulierungen in flüssiger Form über einen längeren Zeitraum ohne Aktivitätsverluste der Enzyme herbeigeführt durch Temperatureinflüsse, Protolyse oder Autolyse. Niedrige Temperaturen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die oben definierten, üblicherweise bei Wasch- und Reinigungsvorgängen angewandten Temperaturen.

[0016] Die erfindungsgemäß zu lösende Aufgabe der Lagerstabilität bezieht sich dabei auf Flüssigwaschoder Flüssigreinigungsmittel die unter Normaldruck in einem Temperaturbereich von 0 bis 50°C, bevorzugt 10 bis 35°C über einen Zeitraum von bis zu 90 Tagen, bevorzugt 70 bis 90 Tagen, gelagert werden und selber einen pH-Wert von 7,5 - 10, bevorzugt 8-9 aufweisen.

[0017] Die Erfindung betrifft aber auch flüssige Wasch- oder flüssige Reinigungsformulierungen die ein solches Stoffgemisch enthaltend wenigstens einen Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 mit wenigstens einem Calcium-bindenden Enzym mit einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym aus einer der oben genannten Enzym-Klassen enthalten.

[0018] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind flüssige Wasch- oder Reinigungsformulierungen die ein solches Stoffgemisch enthaltend wenigstens einen Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 mit wenigstens drei Calcium-bindenden Enzymen mit jeweils einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym aus jeweils einer der oben genannten Enzym-Klassen enthalten.

[0019] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsformulierungen, die ein solches Stoffgemisch enthaltend wenigstens einen Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 und vier Calcium-bindende Enzyme mit jeweils einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym aus jeweils einer der vier oben genannten Enzym-Klassen enthalten.

[0020] Insbesondere besonders bevorzugt sind Stoffgemische enthaltend die Kombination wenigstens eines Komplexbildners der Reihe IDS, HEIDA oder EDDS mit den von Novozymes A/S erhältlichen Calcium-bindenden Enzymen Lipex® 100, Stainzyme® 12, Polarzyme® 12 und Celluzyme® 0,7 oder den oben genannten Enzymen der Firma Genencor. Erfindungsgemäß insbesondere ganz besonders bevorzugt sind Stoffgemische enthaltend die Kombination von IDS mit einem oder mehreren der vorgenannten Calcium-bindenden Enzyme. Erfindungsgemäß insbesondere ganz besonders bevorzugt sind auch Stoffgemische enthaltend die Kombination von HEIDA mit einem oder mehreren der vorgenannten Calcium-bindenden Enzyme oder der oben genannten Enzyme der Firma Genencor. Entsprechend bevorzugt sind erfindungsgemäß flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel die die erfindungsgemäßen Stoffgemische auf Basis der von Novozymes A/S erhältlichen L-Varianten oben genannter Calcium-bindender Enzyme enthalten.

[0021] In den Flüssigwasch- bzw. Flüssigreinigungsmitteln sind der Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 bevorzugt zu 0.01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 1 bis 10 Gew.-% enthalten. Neben diesem Komplexbildner mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 können aber durchaus auch weitere Komplexbildner in den Flüssigwasch- oder Flüssigreinigungsmitteln eingesetzt werden.

[0022] In den Flüssigwasch- bzw. Flüssigreinigungsmitteln liegt der Anteil einzusetzender Enzyme mit einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym bevorzugt bei 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,11 bis 2,5 Gew.-%.

[0023] Erfindungsgemäße Flüssigwasch- bzw. Flüssigreinigungsmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungs-

form neben dem Stoffgemisch wenigstens eines Komplexbildners mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 und Calcium-bindendem Enzym mit einem Calcium Bindevormögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym Wasser in Mengen - bezogen auf das gesamte Mittel - von vorzugsweise bis zu etwa 85 Gew.-% und insbesondere von 40 Gew.-% bis 75 Gew.-%, wobei dieses gewünschtenfalls auch anteilsweise gegen eine wasserlösliche Lösungsmittelkomponente ausgetauscht werden kann. Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertiger Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, den Butanolen, Ethylenglykol, Butandiol, Glycerin, Diethylenglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykolt-butylether sowie Mischungen aus diesen. Die Menge der nicht-wässrigen wasserlöslichen Lösungsmittelkomponente bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- und Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die flüssigen Wasch- und flüssigen Reinigungsmittel zudem Tensid enthalten, wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt ist die Anwesenheit anionischer Tenside, wobei aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden besonders vorteilhaft sind. Der Gesamttensidgehalt des flüssigen Mittels liegt vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Mittel.

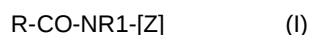
[0025] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise Alkoholalkoxylate, das heißt alkoxylierte Alkohole, vorteilhafterweise ethoxylierte Alkohole, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, 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 C12-14-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C9-11-Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-Alkohol mit 7 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 eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO Einheiten eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Auch gemischt alkoxylierte nichtionische Tenside sind einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0026] Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside insbesondere der allgemeinen Formel RO (G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0027] Eine weitere Klasse bevorzugt einzusetzender 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.

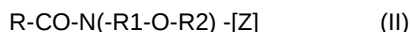
[0028] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der Alkoholalkoxylate, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0029] Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R₁ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hy-

droxyalkylrest 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 nachfolgender Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C1-C4-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. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxysubstituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0030] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in den flüssigen Waschmitteln und Reinigungsmitteln vorzugsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 9 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das nichtionische Tensid ausgewählt aus Alkoholalkoxylat und Alkylpolyglykosid und deren Mischungen.

[0031] Als anionische Tenside können beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C9-C13-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-C18-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0032] Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C12-C18-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. 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.

[0033] Weitere geeignete Anionentenside 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 Sulfonierungsprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0034] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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 wasch-technischem Interesse sind die C12-C16-Alkylsulfate und C12-C15-Alkylsulfate sowie C14-C15-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, die beispielsweise als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

[0035] Auch die Schwefelsäuremonoester der oben genannten Alkoholalkoxylate, beispielsweise der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C9-C11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C12-C18-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Diese werden oft auch als Ethersulfate bezeichnet.

[0036] Weitere geeignete Anionentenside 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 C8-C18-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0037] Bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie

die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Waschmittel 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Fettsäureseife. Fettsäureseifen sind ein wichtiger Bestandteil für die Waschkraft eines flüssigen, insbesondere wässrigen, Wasch- und Reinigungsmittels. Überraschend hat sich gezeigt, dass bei Verwendung des niedrig methylierten Carboxymethylcelluloseethers auch in Gegenwart hoher Mengen an Fettsäureseife klare und stabile flüssige Waschmittel erhalten werden. Üblicherweise führt der Einsatz von hohen Mengen (≥ 2 Gew.-%) Fettsäureseife in derartigen Systemen zu trüben und/oder instabilen Produkten.

[0038] 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.

[0039] Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Es ist besonders bevorzugt, dass die Menge an Fettsäureseife mindestens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und insbesondere von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel mindestens 2, insbesondere 3, verschiedene Aniontenside, ausgewählt aus Alkylbenzolsulfonat, Ethersulfat und Fettsäureseife.

[0040] Ein erfindungsgemäßes flüssiges Wasch- oder flüssiges Reinigungsmittel kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein als Cobuilder wirkende(s) Polyacrylat bzw. eine Polyasparaginsäure und gegebenenfalls auch als Verdicker wirkendes Polyacrylat enthalten. Zu den Polyacrylaten zählen Polyacrylat- oder Polymethacrylat-Verdickern, wie beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI- Bezeichnung gemäß "International Dictionary of Cosmetic Ingredients" der "The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)": Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel®, z.B. Polygel DA, und von der Fa. Noveon unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z.B. Carbopol 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol 941 (Molekulargewicht ca. 1. 250.000) oder Carbopol 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁-C₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 823 und Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀-C₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁-C₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C₁₀-C₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. Noveon unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C₁₀-C₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473). Bevorzugte flüssige Waschmittel enthalten das Polyacrylat bzw. Polyasparaginsäure in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%. Es ist von Vorteil, wenn das Polyacrylat ein Copolymer einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und eines oder mehr C₁-C₃₀-Alkylestern der (Meth)acrylsäure ist.

[0041] Die Viskosität der erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 150 mPas bis 5000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 500 mPas bis 4000 mPas, wobei Werte von 1000 mPas bis 3500 mPas besonders bevorzugt sind.

[0042] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weitere Inhaltsstoffe enthalten, die ihre anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, zusätzlichen Antiredepositionsmittel oder Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0043] Als Gerüststoffe, die in den flüssigen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0044] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSixO}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

bevorzugt.
[0045] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen 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 maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Derartige so genannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0046] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundene Wasser enthaltende 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 SASOL unter dem Markennamen VEOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2,5)\text{SiO}_2 \cdot (3,5-5,5)\text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0,90-1,0$ beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C12-C18-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C12-C14-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. 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.

[0047] Auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

[0048] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Falls vorhanden werden diese vorzugsweise in umhüllter Form eingesetzt, um sie gegen Zerfall bei Lagerung zu schützen.

[0049] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. 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 Tetraacetylenethylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykollurile, insbesondere Tetraacetylglyko-luril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0050] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren in die flüssigen Wasch- und flüssigen Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0051] Als gegebenenfalls zusätzlich zu dem oder den erfindungsgemäß einzusetzenden Calcium-bindenden Enzym(en) mit einem Calcium Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym kommen

insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Enzymen mit dem speziellen Calcium-Bindvermögen tragen diese, gegebenenfalls zusätzlich einzusetzenden Hydrolasen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit eines Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkende Enzyme oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkende Enzyme oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkende Enzyme oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkende Enzyme und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0052] Die Bleichaktivatoren, -katalysatoren und/oder Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder umhüllt sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil dieser zusätzlich zu den Calcium-bindenden Enzymen einzusetzenden Enzyme, Enzymflüssigformulierungen, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 Gew.-% bis etwa 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Flüssigwasch- oder Flüssigreinigungsmittel, betragen.

[0053] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den Mitteln beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

[0054] Um den pH-Wert der flüssigen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 10 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

[0055] Eine weitere gegebenenfalls aber auch erfindungsgemäß bevorzugt gewünschte enthaltene Komponente in den erfindungsgemäßen Flüssigwasch- oder Flüssigreinigungsmitteln ist ein Hydrotrop. Bevorzugte Hydrotrope umfassen die sulfonierten Hydrotrope wie zum Beispiel die Alkylarylsulfonate oder Alkylarylsulfonsäuren. Bevorzugte Hydrotrope sind aus Xylol-, Toluol-, Cumol-, Naphthalinsulfonat oder Naphthalinsulfonsäure und Mischungen hiervon gewählt. Gegenionen sind vorzugsweise aus Natrium, Calcium und Ammonium gewählt. Gegebenenfalls können die flüssigen Mittel bis zu 20 Gew.-% eines Hydrotrops, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, umfassen.

[0056] Um den ästhetischen Eindruck der flüssigen Mittel zu verbessern, können sie in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keine 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.

[0057] Als Schauminhibitoren, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auch auf Trägermaterialien aufgebracht worden sein können.

[0058] Geeignete, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der flüssigen Mittel einzusetzende Antiredepositionsmittel, die auch als "soil repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

[0059] Optische Aufheller können den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform zugesetzt werden, um Vergilbungen der behandelten textilen Flächengebilde zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung, indem sie für das menschliche Auge unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton vergilbter Wäsche reines Weiß ergibt. Geeig-

nete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylnbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyklen substituierten Pyrenderivate. Optische Aufheller werden normalerweise in Mengen bis zu 0,5 Gew.-%, insbesondere von 0,03 Gew.-% bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

[0060] Da textile Flächegebilde, insbesondere solche aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, Fettsäurealkylestern, Fettsäurealkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0061] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

[0062] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächegebilden zu verhindern, können die Mittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate. Bei Einsatz solcher Antioxidantien sind die erfindungsgemäßen Mittel naturgemäß frei von oxidierenden Bleichmitteln.

[0063] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise Lauryl- (bzw. Stearyl-)dimethylbenzylammoniumchloride, die sich als Antistatika für textile Flächegebilde bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird, eignen.

[0064] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächegebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächegebilde können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

[0065] Schließlich können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächegebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. 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 substituierte Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und Urocansäure geeignet.

[0066] Die flüssigen Waschmittel und Reinigungsmittel sind vorzugsweise klar, das heißt sie weisen keinen Bodensatz auf und sind transparent oder zumindest transluzent. Vorzugsweise weisen die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel ohne Zugabe eines Farbstoffes eine Transmission des sichtbaren Lichtes (410 bis 800 nm) von mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 50% und insbesondere bevorzugt mindestens 75% auf.

[0067] Neben den genannten Bestandteilen kann ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel aber auch darin dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung beispielsweise 0,01 µm bis 10.000 µm beträgt, enthalten. Solche Partikel können sowohl Mikrokapseln oder Speckles als auch Granulate, Compounds und Duftperlen sein, wobei Mikrokapseln oder Speckles bevorzugt sind.

[0068] Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen

ist. Üblicherweise handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürliche Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

[0069] Im Inneren der Mikrokapsel können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Mittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Mikrokapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren und/oder UV-Absorber befinden. Zusätzlich zu den oben als Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen wässrigen flüssigen Mittel genannten Bestandteile können die Mikrokapseln beispielsweise Vitamine, Proteine, Konservierungsmittel, Waschkraftverstärker oder Perlglanzgeber enthalten. Die Füllungen der Mikrokapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein.

[0070] Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen Komponenten und der Anwendung zwischen 0,01 μm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10.000 μm liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 100 μm bis 7.000 μm , insbesondere von 400 μm bis 5.000 μm . Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) Hallcrest Microcapsules (Gelatine, Gummi Arabicum), Coletica Thalaspheeres (maritimes Collagen), Lipotec Millicapseln (Alginsäure, Agar-Agar), Induchem Unispheres (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); Unicerin C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), Softspheres (modifiziertes Agar Agar) und Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide).

[0071] Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem matrixbildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als "Speckles" bezeichnet. Ein bevorzugtes matrixbildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginatbasierter Speckles wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff bzw. die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem Ca^{2+} -Ionen oder Al^{3+} -Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Es kann vorteilhaft sein, dass die Alginatbasierten Speckles anschließend mit Wasser gewaschen und dann in einer wässrigen Lösung mit einem Komplexbildner gewaschen werden, um freie Ca^{2+} -Ionen oder freie Al^{3+} -Ionen, welche unerwünschte Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, z.B. den Fettsäureseifen, eingehen können, auszuwaschen. Anschließend werden die Alginat-basierten Speckles mit Wasser gewaschen, um überschüssigen Komplexbildner zu entfernen. Alternativ können anstelle von Alginat andere, matrixbildende Materialien eingesetzt werden. Beispiele für matrixbildende Materialien umfassen Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethacrylat, Polylysin, Poloxamer, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyethylenoxid, Polyethoxyoxazolin, Albumin, Gelatine, Acacia, Chitosan, Cellulose, Dextran, Ficoll®, Stärke, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl-methylcellulose, Hyaluronsäure, Carboxymethylcellulose, deacetyliertes Chitosan, Dextransulfat und Derivate dieser Materialien. Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion-Wechselwirkungen und ist im Stand der Technik genauso wie die Herstellung von Partikeln mit diesen matrixbildenden Materialien wohl bekannt. Die Partikel können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40°C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Mittel aufrahmen oder sedimentieren.

[0072] Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikrokapseln oder Speckles erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Mittel durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die flüssigen Waschmittel gleiche oder verschiedene Partikel in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-%

und äußerst bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0073] Die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel lassen sich preiswert und einfach in üblichen Misch- und Abfüllanlagen herstellen. Vorzugsweise werden zur Herstellung der flüssigen Mittel, falls vorhanden, zunächst die sauren Komponenten wie beispielsweise die linearen Alkylsulfonate, Zitronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, und die nichtionischen Tenside vorgelegt. Die Lösungsmittelkomponente wird vorzugsweise auch zu diesem Zeitpunkt hinzugegeben, die Zugabe kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Zu diesen Komponenten wird der erfindungsgemäß einzusetzende Komplexbildner sowie eines oder mehrere der oben genannten erfindungsgemäß einzusetzenden Calcium-bindenden Enzyme gegeben. Anschließend wird eine Base wie beispielsweise NaOH, KOH, Triethanolamin oder Monoethanolamin, gefolgt von einer Fettsäure, falls vorhanden, zugegeben. Darauf folgend werden die restlichen Inhaltsstoffe und gegebenenfalls die restlichen Lösungsmittel des wässrigen flüssigen Mittels zu der Mischung gegeben und der pH-Wert auf den gewünschten Wert eingestellt. Abschließend können gewünschtenfalls die zu dispergierenden Partikel zugegeben und durch Mischen homogen in dem wässrigen flüssigen Mittel verteilt werden. Bevorzugt geschieht dies ohne Zuführung von Wärmeenergie, besonders bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 18 bis 23°C.

[0074] Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in Apparaten für die Reinigung von Wäsche, Fasern, Textilien, Geschirr, Glas sowie metallenen Behältern oder Kunststoffbehältern für die Aufbewahrung von Speisen oder Getränken. Geeignete Apparate sind beispielsweise Waschmaschinen oder Geschirrspüler.

Beispiele

[0075] In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung (Inhaltsstoffe in Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel) für ein erfindungsgemäßes Flüssigwaschmittel angegeben:

Tabelle 1

C ₁₁ -C ₁₂ LAS	9,5%
C ₁₂ -C ₁₅ -Alkohol 9 EO Ethoxylat	16%
Fettsäure (Ölsäure-Kokosnuss 6:4)	9,5%
IDS-Natriumsalz	1-4%
Polyasparaginsäure Na-Salz	0-3%
Zitronensäure	0-6%
Natronlauge	0-6%
Lipex® 100 L	0,25%
Stainzyme® 12 L	0,25%
Celluzyme® 0,7 L	0,25%
Polarzyme® 12 L	0,25%
pH	8-9
Wasser und Restbestandteile (z. B. Salz)	Rest zu 100%

[0076] LAS bedeutet lineares Alkylsulfonat, EO bedeutet Ethylenoxid-Einheiten in einem Polyglykol oder einem Ethoxylat (Umsetzungsprodukt eines Alkohols oder Amins mit Ethylenoxid)

[0077] Tabelle 2 zeigt vier verschiedene mit Subtilisin A(Subtilisin Carlsberg) stabilisierte nicht erfindungsgemäße Flüssigformulierungen ohne Komplexbildner zur Bestimmung der für die Stabilität entscheidenden Faktoren.

Tabelle 2

Zusammensetzung	A	B	C	D
Wasser in Gew.-%	9,0	19,1	18,8	18,8
Formiat(mol/kg)	-	-	0,48	0,52
Calcium (Gew.-%)	0,01	0,059	0,068	0,1

(fortgesetzt)

Zusammensetzung	A	B	C	D
Aktivität AU*/g	2,81	2,93	2,78	2,85
RA in % nach 1 Wo	89	96	97	99
RA in % nach 2 Wo	87	95	97	98
RA in % nach 3 Wo	79	94	95	97
RA in % nach 4 Wo	76	91	94	95
RA in % nach 6 Wo	67	85	92	93
RA in % nach 8 Wo	64	82	90	94
RA in % nach 10 Wo	61	80	89	93

[0078] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich spielt Calcium eine entscheidende Rolle; Formiat kann den Effekt noch unterstützen. Die Formulierung D ohne Formiat diene als Grundlage für die Versuche mit den entsprechenden Komplexbildnern (siehe Tabelle 3).

[0079] Tabelle 3 zeigt in Konsequenz aus Tabelle 2 die Kombination verschiedener erfindungsgemäßer Komplexmittle als Stoffgemisch mit einer Calcium-bindenden erfindungsgemäßen Protease, hier Subtilisin, aus dem sich die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexmittle durch ihre besondere Stabilität hervorheben.

Tabelle 3

Zusammensetzung	IDS	EDDS	EDTA	MGDA
Wasser in Gew.-%	18,8	18,8	18,8	18,8
Komplexbildner in Gew.-%	1	1	1	1
Calcium in Gew.-%	0,1	0,1	0,1	0,1
Puffer	0,5	0,5	0,5	0,5
pH	6,4	6,4	6,4	6,4
Aktivität, AU*/g	2,85	2,85	2,85	2,85
RA in % nach 1 Wo	97	97	70	90
RA in % nach 2 Wo	97	95	49	82
RA in % nach 3 Wo	95	93	37	77
RA in % nach 4 Wo	94	93	30	73
RA in % nach 6 Wo	92	89	18	70
RA in % nach 8 Wo	90	87	10	68
RA in % nach 10 Wo	86	85	2	65

[0080] In den Tabellen 2 und 3 steht AU für Anson Unit, RA für Restaktivität und Wo für Woche(n). Eine Anson Unit ist definiert als diejenige Enzymmenge, die unter standardisierten Bedingungen Harnstoff-denaturiertes Hämoglobin abbaut, so dass eine Menge von TCA-löslichem Produkt pro Minute entsteht, die mit Folin-Ciocalteu-Phenol dieselbe Farbe ergibt wie 1 milliäquivalent von Tyrosin bei 25 °C und pH 7,5. (TCA= Trichloressigsäure).

Patentansprüche

1. Stoffgemisch, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses eine Kombination wenigstens eines Komplexbildners mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 mit wenigstens einem Calcium-bindenden Enzym mit einem Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym enthält.

2. Stoffgemisch gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komplexbildner IDS, EDDS oder HEIDA, deren Derivate und/oder deren Salze mit Alkalimetallen eingesetzt werden.
3. Stoffgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komplexbildner IDS, dessen Derivate oder dessen Salze mit Alkalimetallen, insbesondere Kalium und Natrium eingesetzt wird.
4. Stoffgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komplexbildner HEIDA eingesetzt wird.
5. Stoffgemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Calcium-bindendes Enzym Lipasen, Cellulasen, Proteasen oder alpha-Amylasen eingesetzt werden.
6. Stoffgemische gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Lipasen von Humicola oder Pseudomonas, bevorzugt von Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas alcaligenes, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas cepacia, Pseudomonas stutzeri, Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas sp strain SD 705 oder Pseudomonas wisconsinensis eingesetzt werden.
7. Stoffgemische gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Proteasen alkalische, mikrobielle Proteasen oder Trypsin-artige Proteasen, bevorzugt von Bacillus subtilisin Novo, Bacillus subtilisin Carlsberg, Bacillus subtilisin 309, B. subtilisin 147, B. subtilisin 168, Fusarium proteasen eingesetzt werden.
8. Stoffgemische gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** alpha-Amylasen von Bacillus licheniformis bevorzugt von Varianten mit Substitutionen in einer oder mehreren der Positionen 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 und 444 eingesetzt werden.
9. Stoffgemische gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Cellulasen von Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, bevorzugt von Humicola insolens, Myceliophthora thermophila, Fusarium oxysporum eingesetzt werden.
10. Verwendung der Stoffgemische gemäß der Ansprüche 1 bis 9 in Flüssigwaschmitteln oder Flüssigreinigungsmitteln, bevorzugt bei Temperaturen von 10 bis 65 °C.
11. Verwendung der Stoffgemische gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrigen Reinigungslösungen oder Waschflotten, in denen die Flüssigwaschmittel oder Flüssigreinigungsmittel eingesetzt werden, einen pH-Wert von 6 bis 14 aufweisen.
12. Mittel, bevorzugt Flüssigwaschmittel oder Flüssigreinigungsmittel, enthaltend ein Stoffgemisch das eine Kombination eines Komplexbildners mit einer Komplexbildungskonstanten zu Calcium von 3 bis 6 mit wenigstens einem Calcium-bindenden Enzym mit einem Calcium-Bindevermögen von wenigstens 1 Moläquivalent Calcium pro Moläquivalent Enzym enthält.
13. Verwendung der Flüssigwaschmittel oder Flüssigreinigungsmittel gemäß Anspruch 12 in Apparaten für die Reinigung von Wäsche, Fasern, Textilien, Geschirr, Glas sowie metallenen Behältern oder Kunststoffbehältern für die Aufbewahrung von Speisen oder Getränken.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 16 5247

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 01/92449 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) * Beispiele 6-13 *	1-3,5, 9-12	INV. C11D3/33 C11D3/386 C11D7/32 C11D7/40
D,X	& US 2002/004475 A1 (FINCH TIMOTHY DAVID [GB] ET AL) 10. Januar 2002 (2002-01-10) * Beispiele 6-13 *	1-3,5, 9-12	
X	----- WO 00/34427 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; INDUSTAN LEVER LIMITED [IN]) 15. Juni 2000 (2000-06-15) * Beispiele 20-22,25 *	1-3,5-13	
X	----- US 3 697 453 A (TATE BRYCE E ET AL) 10. Oktober 1972 (1972-10-10) * Beispiele VI,IX *	1-3,5,7, 12	
D,X	----- WO 2005/052108 A (CHEMLINK SPECIALITIES LTD [GB]; AINSCOW ROBERT BARRIE [GB]; AINSCOW RO) 9. Juni 2005 (2005-06-09) * Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 *	1-3,5,7, 12	
P,X	----- WO 2008/087200 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BK GIULINI GMBH [DE]; KLEIN THOMAS [DE]) 24. Juli 2008 (2008-07-24) * Beispiel 1 *	1-3,5,7, 12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
A	----- WO 01/46371 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]; TYNAN M) 28. Juni 2001 (2001-06-28) * Beispiele 5-7 *	1-13	
A	----- EP 0 757 094 A (BAYER AG [DE]) 5. Februar 1997 (1997-02-05) * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 35 *	1-13	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Februar 2009	Prüfer Richards, Michael
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	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 16 5247

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 004 660 A (DOW CHEMICAL CO [US] DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]) 31. Mai 2000 (2000-05-31) * Absatz [0023] * * Absatz [0034] * -----	4	
A	EP 1 655 362 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 10. Mai 2006 (2006-05-10) * Absatz [0021] * -----	4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Februar 2009	Prüfer Richards, Michael
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 : mündliche 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	

 2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 16 5247

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.

06-02-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0192449 A	06-12-2001	AR 028127 A1	23-04-2003
		AT 264905 T	15-05-2004
		AU 7242201 A	11-12-2001
		BR 0111323 A	03-06-2003
		CA 2409189 A1	06-12-2001
		CN 1432057 A	23-07-2003
		DE 60102922 D1	27-05-2004
		DE 60102922 T2	02-09-2004
		EP 1287101 A1	05-03-2003
		ES 2218429 T3	16-11-2004
		TR 200401110 T4	21-06-2004
		US 2002004475 A1	10-01-2002
		ZA 200209182 A	12-11-2003
		-----	-----
US 2002004475 A1	10-01-2002	AR 028127 A1	23-04-2003
		AT 264905 T	15-05-2004
		AU 7242201 A	11-12-2001
		BR 0111323 A	03-06-2003
		CA 2409189 A1	06-12-2001
		CN 1432057 A	23-07-2003
		DE 60102922 D1	27-05-2004
		DE 60102922 T2	02-09-2004
		WO 0192449 A1	06-12-2001
		EP 1287101 A1	05-03-2003
		ES 2218429 T3	16-11-2004
		TR 200401110 T4	21-06-2004
		ZA 200209182 A	12-11-2003
		-----	-----
WO 0034427 A	15-06-2000	AT 293671 T	15-05-2005
		AU 4519100 A	26-06-2000
		BR 9916083 A	04-09-2001
		CA 2353958 A1	15-06-2000
		CN 1329657 A	02-01-2002
		DE 69924874 D1	25-05-2005
		DE 69924874 T2	17-11-2005
		EP 1137752 A1	04-10-2001
		ES 2238876 T3	01-09-2005
		HU 0104685 A2	29-04-2002
		MX PA01005821 A	27-03-2002
		PL 348830 A1	17-06-2002
		TR 200101590 T2	21-11-2001
		-----	-----
US 3697453 A	10-10-1972	KEINE	
WO 2005052108 A	09-06-2005	AT 368724 T	15-08-2007
		AU 2004293637 A1	09-06-2005

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 08 16 5247

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.

06-02-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005052108 A		DE 602004007951 T2	06-12-2007
		EP 1682647 A1	26-07-2006
		ES 2287793 T3	16-12-2007
		US 2007129277 A1	07-06-2007
WO 2008087200 A	24-07-2008	KEINE	
WO 0146371 A	28-06-2001	AT 275619 T	15-09-2004
		AU 2668801 A	03-07-2001
		BR 0016528 A	24-09-2002
		DE 60013646 D1	14-10-2004
		DE 60013646 T2	03-02-2005
		EP 1244765 A1	02-10-2002
		ES 2225293 T3	16-03-2005
		TR 200201626 T2	21-02-2003
		ZA 200204155 A	26-05-2003
EP 0757094 A	05-02-1997	AT 251211 T	15-10-2003
		AU 703102 B2	18-03-1999
		AU 6067796 A	06-02-1997
		CA 2182158 A1	01-02-1997
		CZ 9602257 A3	12-02-1997
		DE 19528059 A1	06-02-1997
		DK 757094 T3	22-12-2003
		ES 2208709 T3	16-06-2004
		HU 9602096 A2	28-04-1997
		JP 9048995 A	18-02-1997
		NO 963190 A	03-02-1997
		PL 315446 A1	03-02-1997
		PT 757094 T	27-02-2004
		US 5977053 A	02-11-1999
EP 1004660 A	31-05-2000	KEINE	
EP 1655362 A	10-05-2006	AU 2005225021 A1	18-05-2006
		CA 2525215 A1	03-05-2006
		DE 102004053015 A1	04-05-2006
		JP 2006131909 A	25-05-2006
		SG 122038 A1	26-05-2006
		US 2006107974 A1	25-05-2006

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

- US 20020004475 A1 [0003]
- WO 2005052108 A1 [0003]
- US 20070129277 A1 [0003]
- EP 0258068 A [0011]
- WO 9613580 A [0011]
- EP 0218272 A [0011]
- EP 0331376 A [0011]
- GB 1372034 A [0011]
- WO 9506720 A [0011]
- WO 9627002 A [0011]
- WO 9612012 A [0011]
- WO 8906279 A [0012]
- WO 8906270 A [0012]
- WO 9425583 A [0012]
- WO 9219729 A [0012]
- WO 9820115 A [0012]
- WO 9820116 A [0012]
- WO 9834946 A [0012]
- GB 1296839 A [0013]
- US 4435307 A [0014]
- US 5648263 A [0014]
- US 5691178 A [0014]
- US 5776757 A [0014]
- WO 8909259 A [0014]
- EP 0495257 A [0014]
- EP 0531372 A [0014]
- WO 9611262 A [0014]
- WO 9629397 A [0014]
- WO 9808940 A [0014]
- WO 9407998 A [0014]
- EP 0531315 A [0014]
- US 5457046 A [0014]
- US 5686593 A [0014]
- US 5763254 A [0014]
- WO 9524471 A [0014]
- WO 9812307 A [0014]
- DK 9800299 W [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CHEMICAL ABSTRACTS, 25035-69-2 [0040]