

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2017 (28.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/220302 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/34 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063254

(22) Internationales Anmeldedatum:

01. Juni 2017 (01.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 211 115.9

22. Juni 2016 (22.06.2016) DE

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

(72) Erfinder: O'CONNELL, Timothy; Mehlbeerenstr. 10, 86899 Landsberg am Lech (DE). MUSSMANN, Nina; Am Kuhbusch 109, 47877 Willich (DE). HERBST, Daniela; Achenbachstraße 75, 40237 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ENZYME STABILIZERS

(54) Bezeichnung: ENZYMSTABILISATOREN

(57) Abstract: The present invention relates to detergents and cleaning agents containing at least one protease and at least one organic compound of formula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) or (XI), which acts as a protease inhibitor and is thus a suitable enzyme stabilizer, and to the use of said compounds as an enzyme stabilizer in protease-containing detergents and cleaning agents. The invention also relates to the corresponding washing and cleaning methods and to the use of the agents described herein.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Protease und mindestens eine Verbindung der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) oder (XI), wie hierin offenbart, die als Proteaseinhibitor wirkt und somit ein geeigneter Enzymstabilisator ist, sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Enzymstabilisator in protease-haltigen Wasch- und Reinigungsmitteln. Ebenfalls Bestandteil der Erfindung sind die entsprechenden Wasch- und Reinigungsverfahren und die Verwendung der hierin beschriebenen Mittel.



WO 2017/220302 A1

Enzymstabilisatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend mindestens ein Enzym und mindestens eine Verbindung, die als Proteaseinhibitor wirkt und somit ein geeigneter Enzymstabilisator ist, sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Enzymstabilisator in Enzymhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

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

Die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme sind Proteasen und hierunter insbesondere Serin-Proteasen, zu denen erfindungsgemäß auch die Subtilasen gerechnet werden. Sie dienen dem Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Allerdings hydrolysieren sie auch sich selbst (Autoproteolyse) und alle anderen in den betreffenden Mitteln enthaltenen Proteine, d.h. insbesondere Enzyme. Dies geschieht besonders während des Reinigungsvorgangs, d.h. in der wässrigen Waschflotte, wenn vergleichsweise günstige Reaktionsbedingungen vorliegen. Dies geschieht in geringerem Ausmaße aber auch während der Lagerung der betreffenden Mittel, weshalb mit einer langen Lagerung immer auch ein gewisser Verlust der Proteaseaktivität sowie der Aktivitäten der anderen Enzyme einhergeht. Besonders problematisch ist dies in gelförmigen oder flüssigen und insbesondere in wasserhaltigen Rezepturen, weil in diesem mit dem enthaltenen Wasser sowohl das Reaktionsmedium als auch das Hydrolyse-Reagenz zur Verfügung stellen.

Ein Ziel bei der Entwicklung von Wasch- und Reinigungsmittelrezepturen besteht darin, die enthaltenen Enzyme besonders während der Lagerung zu stabilisieren. Darunter wird der Schutz gegen verschiedene ungünstige Einflüsse verstanden, wie beispielsweise gegen Denaturierung oder Zerfall durch physikalische Einflüsse oder Oxidation. Ein Schwerpunkt dieser Entwicklungen besteht im Schutz der enthaltenen Proteine und/oder Enzyme gegen proteolytische Spaltung. Diese kann durch den Aufbau physikalischer Barrieren erfolgen, etwa durch Verkapselung der Enzyme in speziellen Enzymgranulaten oder durch Konfektionierung der Mittel in Zwei- oder Mehrkammersystemen. Der andere vielfach beschrittene Weg besteht darin, chemische Verbindungen zuzusetzen, die die Proteasen inhibieren und somit insgesamt als Stabilisatoren für Proteasen und die anderen enthaltenen Proteine und Enzyme wirken. Es muss sich dabei um reversible Proteaseinhibitoren handeln, da die Proteaseaktivität nur vorübergehend, insbesondere während der Lagerung, nicht aber mehr während des Reinigungsprozesses unterbunden werden soll.

Als reversible Proteaseinhibitoren sind im Stand der Technik Polyole, insbesondere Glycerin und 1,2-Propylenglycol, Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester etabliert. Darunter sind vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren zu erwähnen, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Ein besonders guter Schutz ergibt sich, wenn Borsäurederivate zusammen mit Polyolen eingesetzt werden, da diese dann einen das Enzym stabilisierenden Komplex bilden können. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren sind zu diesem Zweck beschrieben. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren werden hierfür eingesetzt.

Weitere etablierte Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck etabliert. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich zu ihrer Builder-Funktion auch ein Enzym zu stabilisieren.

Als Wasch- und Reinigungsmittelproteasen sind verschiedene Protease-Klassen etabliert, beispielsweise Metalloproteasen. Unter den Wasch- und Reinigungsmittelproteasen nehmen Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) aufgrund ihrer günstigen enzymatischen Eigenschaften wie Stabilität oder pH-Optimum allerdings eine herausragende Stellung ein. Sie werden aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren den Serin-Proteasen zuge-

rechnet. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel „Subtilases: Subtilisin-like Proteases“ von R. Siezen, Seite 75-95 in „Subtilisin enzymes“, herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet; hierunter sind insbesondere die von Bacillus-Spezies gebildeten und sekretierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

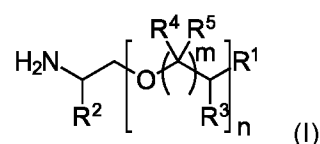
Es wird deshalb besonders daran gearbeitet, reversible Inhibitoren gerade dieser Enzymklasse zur Verfügung zu stellen. Dabei haben sich Polyole wie Glycerin und 1,2-Propylenglycol aufgrund ihrer hohen notwendigen Einsatzkonzentrationen als unvorteilhaft erwiesen, weil die übrigen Wirkstoffe der betreffenden Mittel damit nur noch in entsprechend geringeren Anteilen enthalten sein können.

Unter den bereits in vergleichsweise niedriger Konzentration wirksamen Serin-Protease-Inhibitoren nehmen Borsäurederivate eine herausragende Stellung ein. Unabhängig von ihrer stabilisierenden Wirkung weisen die Borsäurederivate jedoch einen entscheidenden Nachteil auf: Viele davon, wie beispielsweise Borat, bilden mit einigen anderen Wasch- bzw. Reinigungsmittel-inhaltsstoffen unerwünschte Nebenprodukte, so dass diese in den betreffenden Mitteln nicht mehr für den erwünschten Reinigungszweck zur Verfügung stehen oder sogar als Verunreinigung auf dem Waschgut zurückbleiben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, bor-freie Verbindungen zu identifizieren, die als Proteaseinhibitoren wirken und für den Einsatz als Enzymstabilisatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Hierbei war der Einsatz in insgesamt flüssigen, gelförmigen oder pastösen Wasch- und Reinigungsmitteln von besonderem Interesse, und darunter insbesondere in solchen, die Wasser enthalten.

Die dieser Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gelöst durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator ausgewählt wird aus:

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (I)



wobei, in Formel (I),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -OH und -NH₂;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkenyl;

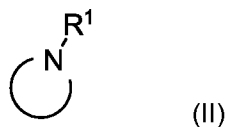
R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkenyl;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl;

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 ist; und

m 0, 1, oder 2 ist; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (II)



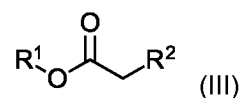
wobei, in Formel (II),

R¹ nichts bezeichnet oder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, COOH, COO(C₁-C₂₀ Alkyl), substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkenyl und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl;

⊙ ein substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringkohlenstoffatomen oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 bis 5 Ringkohlenstoffatomen bezeichnet, wobei, in dem Cycloalkyl oder Aryl, ein oder zwei beliebige Ringkohlenstoffatome durch O, S oder N ersetzt sein können,

mit der Maßgabe, dass R¹ und ⊙ jeweils so gewählt sind, dass das Stickstoffatom der Formel (II) dreibindig ist; und/oder

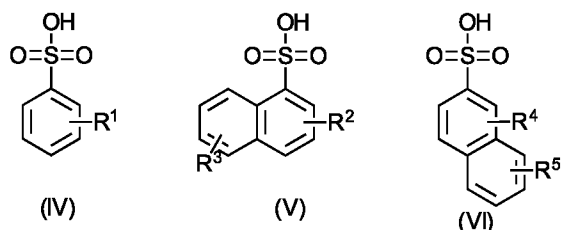
- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (III)



wobei, in Formel (III),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₅ Alkyl und Alkylaryl; und R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀ Alkyl, linearem oder verzweigtem C₂-C₁₀ Alkenyl und Alkenylaryl; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformeln (IV), (V) oder (VI)



wobei, in Formel (IV),

R¹ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H, -C(O)Ph, -OH, -OCH₃, -CH₃, OCH₂CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl;

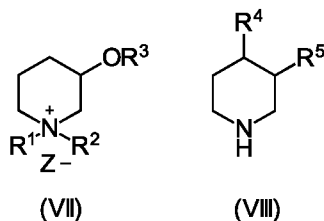
und wobei, in Formel (V),

R² und R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H, -C(O)Ph, -OH, -OCH₃, -CH₃, OCH₂CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl,

und wobei, in Formel (VI),

R⁴ und R⁵ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H, -C(O)Ph, -OH, -OCH₃, -CH₃, OCH₂CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (VII) oder (VIII)



wobei, in Formel (VII),

R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und substituiertem oder unsubstituiertem -OC(O)Alkyl; und

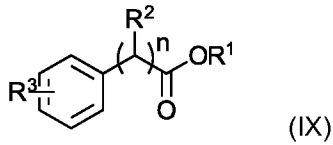
Z ein Gegenion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen-Anionen ist,

und wobei, in Formel (VIII),

R⁴ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkyl; und

R⁵ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und -OH; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (IX)



wobei, in Formel (IX),

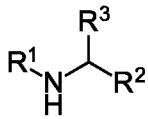
R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl;

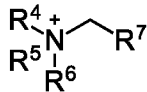
R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, -OH, -NH₂ und -COOH; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (X) oder (XI)



(X)



(XI)

wobei, in Formel (X),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl;

R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₁₀ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Aryl und substituiertem oder unsubstituiertem -OAryl;

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, =NH, -COOH, C₂-C₁₀ Thioether, und wobei, in Formel (XI),

R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃ und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl; und

R⁷ ein Aryl bezeichnet,

oder der mindestens eine Enzymstabilisator ist ein Salz oder Hydrochlorid der Verbindungen gemäß Formel (II), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) oder (XI).

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten Amin-haltigen Alkyl-Verbindungen der Formel (I), insbesondere solche mit einer gewissen Mindestlänge, günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten Stickstoff-haltigen Ringstrukturen der Formel (II), insbesondere fünfgliedrige Stickstoff-haltige Ringstrukturen, günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind und dass darüber hinaus insbesondere 1,2- und 1,3-Substitutionsmuster an derartigen fünfgliedrigen Stickstoff-haltigen Ringstrukturen, wie hierin offenbart, in diesem Zusammenhang vorteilhaft sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten hydrophoben Gruppen der Verbindungen der Formel (III) günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten Sulfonsäure-substituierten Ringstrukturen (IV), (V) und (VI), günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind und dass darüber hinaus insbesondere Amin- und Nitro-Substitutionsmuster, wie hierin offenbart, in diesem Zusammenhang vorteilhaft sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten hydrophoben Ringstrukturen (VII) und (VIII) besonders günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind und insbesondere einfache Ringstrukturen, wie hierin offenbart, in diesem Zusammenhang vorteilhaft sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten hydrophoben Gruppen der Verbindungen der Formel (IX) günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind und dass darüber hinaus insbesondere Amin- und Carbonsäuresubstitutionsmuster, wie hierin offenbart, in diesem Zusammenhang vorteilhaft sind.

Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen wird angenommen, dass die wie hierin offenbarten hydrophoben Verbindungen der Formel (X) und (XI) günstig in der Substrattasche des Enzyms positionierbar sind und dass darüber hinaus insbesondere längere Strukturen, wie hierin offenbart, in diesem Zusammenhang vorteilhaft sind.

Eine „C₃-C₁₂ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (I) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 3 bis 12 Koh-

lenstoffatome umfasst. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Propyl-, Isopropyl-, c-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen.

Eine „C₃-C₁₂ Alkenylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (I) verwendet, bezeichnet eine bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 3 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (I),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -OH und -NH₂;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃ und -CH₂CH₃;

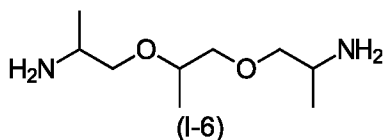
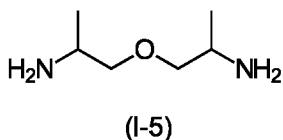
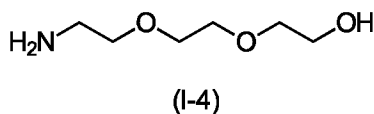
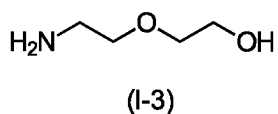
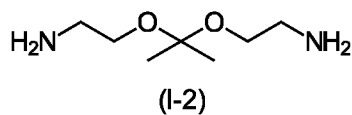
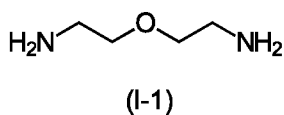
R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃ und -CH₂CH₃;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und -CH₃;

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist; und

m 0 oder 1 ist.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6):



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (I).

Eine „C₁-C₂₀ Alkylgruppe“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (II) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH und SO₃H.


Eine „C₂-C₂₀ Alkenylgruppe“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (II) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH und SO₃H.


Ein „Aryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (II) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe, wie z.B. Phenyl oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, beispielsweise Naphthalinyl oder Phenanthrenyl. Ein kondensierter (annellierter, mehrkerniger) aromatischer Polyzyklus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen (einkernigen) aromatischen Ringen. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihdropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthrenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl, wobei die vorstehend genannten Gruppen, gemäß einigen Ausführungsformen, jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH, SO₃H und Heteroarylen, wie beispielsweise Pyridin, oder Alk(en)yl-Heteroarylen.

Ein „Heteroaryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (II) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, wie voranstehend definiert, die mindestens ein

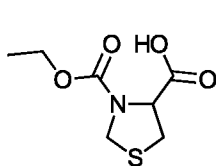
Heteroatom enthält, beispielsweise ausgewählt aus der nicht-limitierenden Gruppe bestehend aus O, S und N. Beispielfhaft seien in diesem Zusammenhang, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Furanyl, Difuranyl, Terfuranyl, Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Dibenzofuranyl, Thienyl, Dithienyl, Terthienyl, Benzothienyl, Isobenzothienyl, Benzodithienyl, Benzotrithienyl, Pyrrolyl, Indolyl, Isoindolyl, Carbazolyl, Pyridinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Phenanthridinyl, Benzo-5,6-chinolinyl, Benzo-6,7-chinolinyl, Benzo-7,8-chinolinyl, Phenothiazinyl, Phenoxazinyl, Pyrazolyl, Indazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Naphthimidazolyl, Phenanthrimidazolyl, Pyridimidazolyl, Pyrazinimidazolyl, Chinoxalinimidazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Naphthoxazolyl, Anthroxazolyl, Phenanthroxazolyl, Isoxazolyl, 1,2-Thiazolyl, 1,3-Thiazolyl, Benzothiazolyl, Pyridazinyl, Benzopyridazinyl, Pyrimidinyl, Benzpyrimidinyl, Chinoxalinyl, Pyrazinyl, Phenazinyl, Naphthyridinyl, Carbazolyl, Benzocarbolinyl, Phenanthrolinyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Oxadiazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, 1,2,5-Oxadiazolyl, 1,3,4-Oxadiazolyl, 1,2,3-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, 1,2,5-Thiadiazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,3,5-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, 1,2,3-Triazinyl, Tetrazolyl, 1,2,4,5-Tetrazinyl, 1,2,3,4-Tetrazinyl, 1,2,3,5-Tetrazinyl, Purinyl, Pteridinyl, Indolizinyl und Benzothiadiazolyl, sowie annelierte Systeme der vorgenannten untereinander und/oder mit Arylgruppen, wie beispielsweise Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihydropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (II), R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, COOH, COO(C₁-C₂₀ Alkyl) und substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl; und

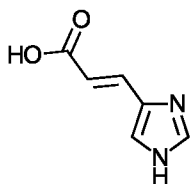
 ein substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem Ringschwefelatom oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem weiteren Ringstickstoffatom bezeichnet.

In anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (II), R¹ Wasserstoff ist; und  ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem weiteren Ringstickstoffatom bezeichnet.

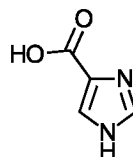
In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine darin enthaltene Enzymstabilisator der Formel (II) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen gemäß Formeln (II-1) bis (II-11):



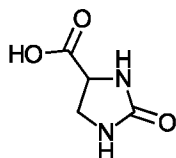
(II-1)



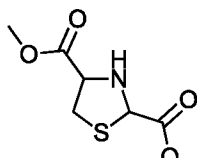
(II-2)



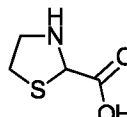
(II-3)



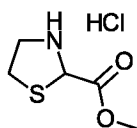
(II-4)



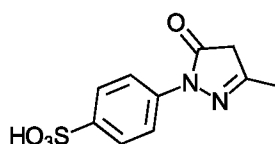
(II-5)



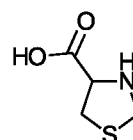
(II-6)



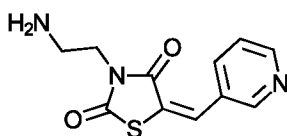
(II-7)



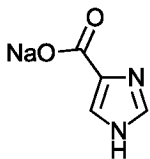
(II-8)



(II-9)



(II-10)



(II-11)

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze und Hydrochloride der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (II).

Eine „C₁-C₁₀ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (III) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Propyl-, Isopropyl-, c-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen.

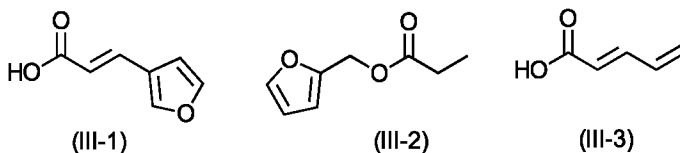
Eine „C₂-C₁₀ Alkenylgruppe“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (III) verwendet, bezeichnet eine bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 2 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl.

Ein „Alk(en)ylaryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (III) verwendet, bezeichnet eine aus einem Alk(en)yl, wie hierin definiert, und einem Aryl, wie hierin definiert, zusammengesetzte Gruppe.

Ein „Aryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (III) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe, wie z.B. Phenyl oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, beispielsweise Naphthalinyl oder Phenanthrenyl. Ein kondensierter (annellierter, mehrkerniger) aromatischer Polyzyklus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen (einkernigen) aromatischen Ringen. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihydropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthrenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl.

In anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (III), R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylaryl; und R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl und Alkenylaryl.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (III) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-3):



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (III).

Eine „C₃-C₁₀ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IV), (V) oder (VI) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Propyl-, Isopropyl-, c-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen.

Eine „C₃-C₁₀ Alkenylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IV), (V) oder (VI) verwendet, bezeichnet eine bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (IV),

R¹ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H, -C(O)Ph, -OH und -OCH₃.

In anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (V),

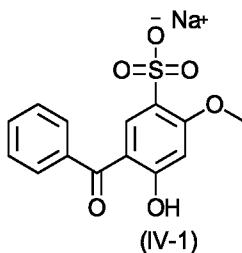
R² und R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H und -OH.

In wieder anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (VI),

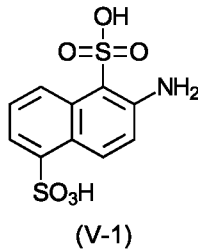
R⁴ und R⁵ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H und -OH.

In weiteren Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze der Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) Alkalisalze der Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) sind.

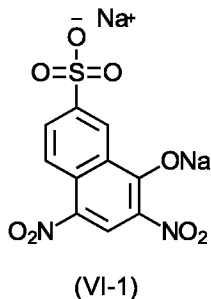
In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (IV) dargestellt ist durch Formel (IV-1):



In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (V) dargestellt ist durch Formel (V-1):



In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (VI) dargestellt ist durch Formel (VI-1):



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere sowie Tautomere der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (VI), (V) oder (VI) verwendet.

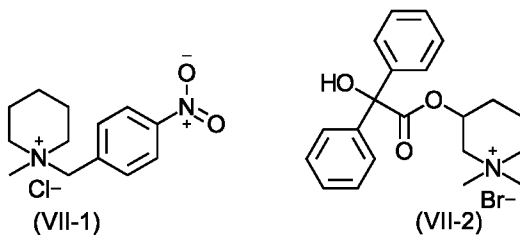
Eine „C₁-C₂₀ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (VII) oder (VIII) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielfhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl-, Isopropyl-, c-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten unabhängig voneinander vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -OH und Aryl.

Ein „Aryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (VII) oder (VIII) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe, wie z.B. Phenyl oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, beispielsweise Naphthalinyl oder Phenanthrenyl. Ein kondensierter (annellierter, mehrkerniger) aromatischer Polyzyklus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen (einkernigen) aromatischen Ringen. Beispielfhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl,

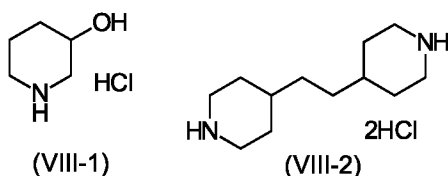
Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihydropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthrenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl, wobei die vorstehend genannten Gruppen, gemäß einigen Ausführungsformen, jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{OH}$.

Ein „Alkylaryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (VII) oder (VIII) verwendet, bezeichnet eine aus einem Alkyl, wie hierin definiert, und einem Aryl, wie hierin definiert, zusammengesetzte Gruppe.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine darin enthaltene Enzymstabilisator der Formel (VII) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen gemäß der Formeln (VII-1), (VII-2)



In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine darin enthaltene Enzymstabilisator der Formel (VIII) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen gemäß der Formeln (VIII-1), (VIII-2)



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze und Hydrochloride der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (VII) oder (VIII).

Eine „ $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IX) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielfhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Propyl-, Isopropyl-, c-Propyl-,

n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten unabhängig voneinander vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOAr}$, $-\text{OC(O)Ar}$ und Halogenen.

Eine „ $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ Alkenylgruppe“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IX) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl.

Ein „Aryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IX) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe, wie z.B. Phenyl oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, beispielsweise Naphthalinyl oder Phenanthrenyl. Ein kondensierter (annellierter, mehrkerniger) aromatischer Polyzyklus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen (einkernigen) aromatischen Ringen. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihydropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthrenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl.

Ein „Alkylaryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (IX) verwendet, bezeichnet eine aus einem Alkyl, wie hierin definiert, und einem Aryl, wie hierin definiert, zusammengesetzte Gruppe.

In anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (IX),

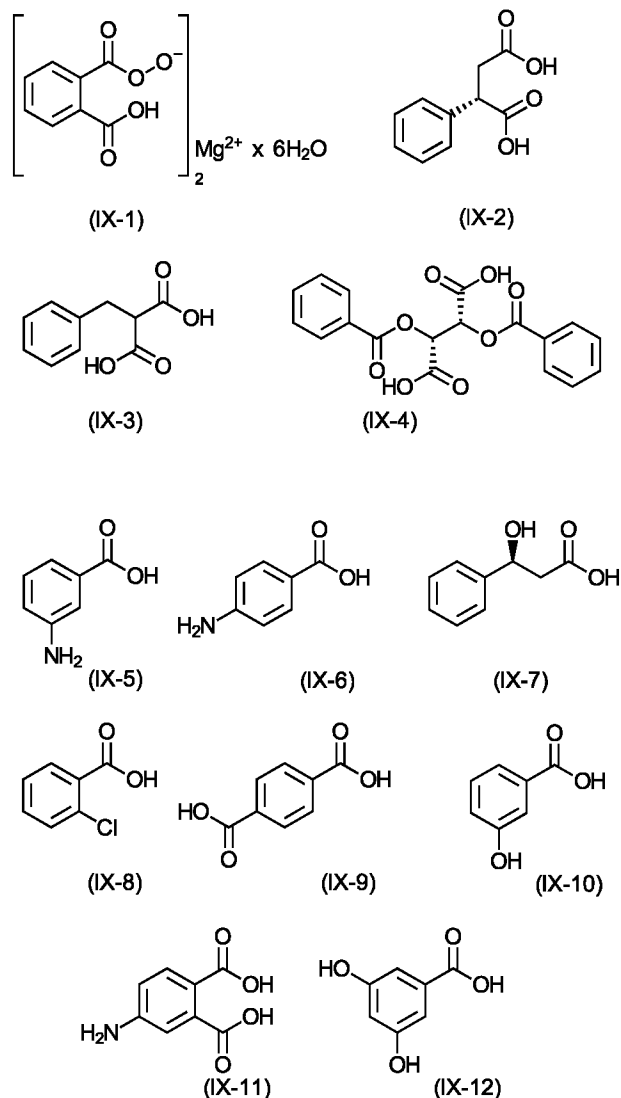
R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, $-\text{OH}$ und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

R^2 mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, $-\text{OH}$;

R^3 mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl , $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{COOH}$; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (IX) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (IX-1) bis (IX-12):



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (IX).

Eine „C₁-C₁₀ Alkylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (X) oder (XI) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst. Beispielhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, Isobutyl- und t-Butylgruppen, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH und OPO₃H₂.

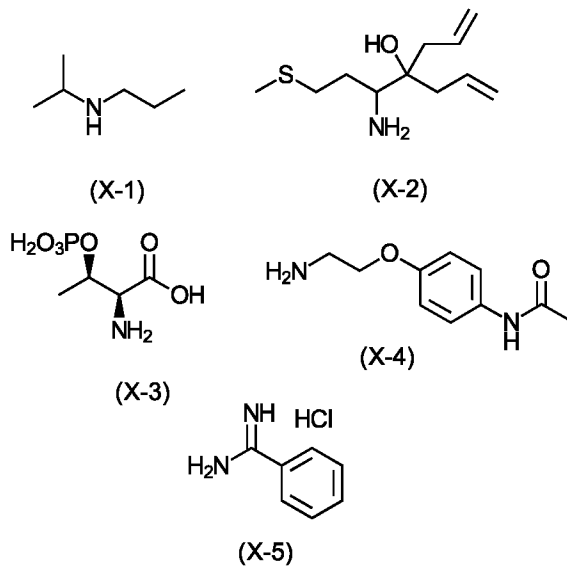
Ein „C₃-C₂₀ Alkenylgruppe“, beispielsweise, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (X) oder (XI) verwendet, bezeichnet eine lineare oder verzweigte Kohlenstoffgruppe, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst und die mindestens eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Beispielfhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Allyl, Isobutenyl und Isopentenyl, wobei die vorstehend genannten Gruppen jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH und OPO₃H₂.

Ein „Aryl“, wie hierin in Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (X) oder (XI) verwendet, bezeichnet entweder eine monozyklische aromatische Gruppe, wie z.B. Phenyl oder eine kondensierte (annellierte, mehrkernige) aromatische polyzyklische Gruppe, beispielsweise Naphthalinyl oder Phenanthrenyl. Ein kondensierter (annellierter, mehrkerniger) aromatischer Polyzyklus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen (einkernigen) aromatischen Ringen. Beispielfhaft seien, ohne Einschränkung, insbesondere Gruppen verstanden, welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Fluorenyl, Pyrenyl, Dihydropyrenyl, Chrysenyl, Perylenyl, Fluoranthrenyl, Benzanthracenyl, Benzphenanthrenyl, Tetracenyl, Pentacenyl und Benzpyrenyl, wobei die vorstehend genannten Gruppen, gemäß einigen Ausführungsformen, jeweils substituiert oder unsubstituiert sein können. Wenn sie substituiert sind, werden die Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyl, Amin, Amid, COOH und OPO₃H₂.

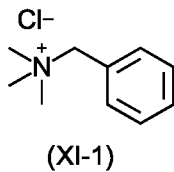
In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (X), R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Isopropyl; R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₄-C₁₀ Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Aryl und substituiertem oder unsubstituiertem -OAryl; und R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, =NH, -COOH, C₂-C₆ Thioether.

In anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass, in Formel (XI), R⁴, R⁵ und R⁶ -CH₃ bezeichnen; und R⁷ ein Aryl bezeichnet.

In einigen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (X) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (X-1) bis (X-5):



In einigen anderen Ausführungsformen ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, wie hierin offenbart, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (XI) eine Verbindung der Formel (XI-1) ist:



In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere sowie Salze und Hydrochloride der vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (X) oder (XI).

Unter einem Wasch- oder Reinigungsmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Waschen oder Reinigen von insbesondere Textilien und/oder festen Oberflächen eignen. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten detailliert beschrieben.

Unter einer Protease sind erfindungsgemäß alle Enzyme zu verstehen, die in der Lage sind, Säureamidverknüpfungen von Proteinen zu hydrolysieren. Auch die Proteasen werden weiter unten detailliert beschrieben.

Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt

werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format „von x bis y“ angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird erfindungsgemäß davon ausgegangen, dass die erfindungsrelevanten Verbindungen mit der erfindungsgemäß zu inhibierenden/stabilisierenden Protease einen Komplex ausbilden. Dieser sieht wahrscheinlich so aus, dass sich die erfindungsrelevante Verbindung in die Substratbindungstasche der Protease einlagert und dort nicht-kovalent gebunden wird. Auf diese Weise wird das aktive Zentrum der Protease durch die, durch dieses Enzym nicht hydrolysierbare, Verbindung blockiert und steht nicht für eine Hydrolyse anderer zugegebener Proteine zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um eine reversible Bindung, d.h. um ein Gleichgewicht zwischen Assoziation und Dissoziation. Der Gleichgewichtskoeffizient dieser Reaktion wird als Inhibitionskonstante oder K bezeichnet.

Der erste Vorteil der erfindungsrelevanten Verbindungen gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass sie günstige Inhibitionskonstanten bezüglich der in Wasch- und Reinigungsmitteln einsetzbaren Proteasen aufweisen. Die Inhibitoren binden somit reversibel, d.h. sie gehen nicht zu feste und nicht zu lose vorübergehende Wechselwirkungen mit dem Enzym ein. Vorteilhafterweise liegt damit während der Lagerung der Großteil der erfindungsrelevanten Protease in Form eines Protease-Inhibitor-Komplexes vor. Die Protease und ggf. weitere enthaltene Proteine, insbesondere weitere Enzyme werden auf diese Weise gegenüber einer Proteolyse durch dieses Enzym geschützt (gegen Proteolyse stabilisiert) und sind so auch nach einer Lagerung uneingeschränkt leistungsfähig. Andererseits wird im Augenblick der Verdünnung des erfindungsgemäßen Mittels mit Wasser zur Herstellung einer wässrigen Wasch- bzw. Reinigungsflotte das Bindungsgleichgewicht in Richtung Dissoziation verschoben, so dass sich der Komplex auflöst und der Großteil der erfindungsrelevanten Protease proteolytisch aktiv werden kann.

Der zweite Vorteil der erfindungsrelevanten Verbindungen gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, dass sie als Elemente lediglich C, H, N und O aufweisen und insbesondere frei von Bor sind. Sie bilden somit nicht die unerwünschten, auf Bor zurückzuführenden Nebenprodukte mit anderen Wasch- oder Reinigungsmittel-inhaltsstoffen.

Ferner verfügen sie insbesondere aufgrund der enthaltenen Aminogruppen über eine gute Wasserlöslichkeit, so dass sie in entsprechende Mittel einfach eingearbeitet werden können und ein Ausfallen während der Lagerung vermieden wird.

Grundsätzlich wirken die genannten Verbindungen vermutlich deshalb als reversible Inhibitoren, weil sie ähnlich dem Substrat der Proteasen, strukturell an die Bedingungen der Bindungstasche angepasst sind. Dies gilt insbesondere für Serin-Proteasen, wie anhand der Beispiele zur vorliegenden Anmeldung mit der positiven Wirkung der dort experimentell beschriebenen Verbindungen anhand von Serin-Proteasen, konkret Subtilasen, noch spezieller Subtilisinen gezeigt worden ist.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung betreffen:

- die Verwendung einer oben beschriebenen Verbindung als reversibler Inhibitor und/oder Stabilisator einer Protease, im Rahmen einer Wasch- oder Reinigungsmittelrezeptur;
- Wasch- oder Reinigungsverfahren, in dem eine Protease zur Wirkung kommt, die mit einer oben beschriebenen Verbindung inhibiert und/oder stabilisiert ist;
- die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen und/oder Reinigen von Textilien und/oder harten Oberflächen; sowie
- die Verwendung einer Protease und einer oben beschriebenen Verbindung zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels.

In erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend fester Form vorliegen und in einer anderen Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist das Enzym, d.h. die Protease, in einer Menge von 0,05-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-2 Gew.-%, und der Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels in diesem enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym und der Enzymstabilisator in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Protease-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann der Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammen-

setzung, die ebenfalls ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist, kann dann in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Wasch- oder Reinigungsmittel führen.

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

Neben dem Enzymstabilisator gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel kann ein erfindungsgemäßes Mittel mindestens einen weiteren Stabilisator, insbesondere ein Polyol, wie Glycerin oder 1,2-Ethylenglycol, und/oder ein Antioxidans, enthalten.

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

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

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

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

Obwohl im Folgenden immer auf eine Protease Bezug genommen wird, ist es selbstverständlich auch möglich eine Kombination von zwei oder mehr Proteasen einzusetzen.

„Variante“, wie hierin in Zusammenhang mit Proteasen verwendet, bezieht sich auf natürliche oder artifiziell erzeugte Variationen einer nativen Protease, die eine gegenüber der Referenzform abgewandelte Aminosäuresequenz aufweisen. Eine solche Variante kann einzelne oder mehrere Punktmutationen, d.h. Substitutionen einer natürlicherweise an der entsprechenden Position vorkommenden Aminosäure durch eine andere, Insertionen (Einfügen von einer oder mehreren Aminosäuren) und/oder Deletionen (Entfernen von einer oder mehreren Aminosäuren) aufweisen, insbesondere eine oder mehrere Punktmutationen. Derartige Varianten haben vorzugsweise mindestens 50, vorzugsweise 60 oder mehr, noch bevorzugter 70, 80, 90, 100 % oder mehr der Enzymaktivität der Referenzform. In verschiedenen Ausführungsformen hat eine derartige Variante eine Aminosäuresequenz, die zu der als Referenz dienenden Sequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70, vorzugsweise 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, oder 99 % identisch ist. Die Varianten haben vorzugsweise dieselbe Länge wie die Referenzsequenz. Varianten können sich gegenüber der Referenzform durch verbesserte Eigenschaften auszeichnen, wie beispielsweise höhere Enzymaktivität, höhere Stabilität, geänderte Substratspezifität, etc..

Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." *J. Mol. Biol.* 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; *Nucleic Acids Res.*, 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der

betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus.

Solch ein Vergleich erlaubt auch eine Aussage über die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen zueinander. Sie wird üblicherweise in Prozent Identität, das heißt dem Anteil der identischen Nukleotide oder Aminosäurereste an denselben oder in einem Alignment einander entsprechenden Positionen angegeben. Der weiter gefasste Begriff der Homologie bezieht bei Aminosäuresequenzen konservierte Aminosäure-Austausche in die Betrachtung mit ein, also Aminosäuren mit ähnlicher chemischer Aktivität, da diese innerhalb des Proteins meist ähnliche chemische Aktivitäten ausüben. Daher kann die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen auch Prozent Homologie oder Prozent Ähnlichkeit angegeben sein. Identitäts- und/oder Homologieangaben können über ganze Polypeptide oder Gene oder nur über einzelne Bereiche getroffen werden. Homologe oder identische Bereiche von verschiedenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen sind daher durch Übereinstimmungen in den Sequenzen definiert. Solche Bereiche weisen oftmals identische Funktionen auf. Sie können klein sein und nur wenige Nukleotide oder Aminosäuren umfassen. Oftmals üben solche kleinen Bereiche für die Gesamtaktivität des Proteins essentielle Funktionen aus. Es kann daher sinnvoll sein, Sequenzübereinstimmungen nur auf einzelne, gegebenenfalls kleine Bereiche zu beziehen. Soweit nicht anders angegeben beziehen sich Identitäts- oder Homologieangaben in der vorliegenden Anmeldung aber auf die Gesamtlänge der jeweils angegebenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenz.

„Funktionale Fragmente“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf enzymatisch aktive Polypeptide, die im Vergleich zu der als Referenz dienenden Sequenz N- und/oder C-terminal um mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr Aminosäuren verkürzt sind. Die Aktivität solcher Fragmente beträgt mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 60, 70, 80, 90, 95 oder 100 % der Aktivität des Referenzzyms.

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

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

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

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

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

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

Die hierin beschriebenen Mittel umfassen alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsmittelarten, sowohl Konzentrate als auch unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Handwäsche beziehungsweise -reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die 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 die die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet wird, also neben manuellen und maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise auch Scheuermittel, Glasreiniger, WC-Duftspüler, usw. Zu den Wasch- und Reinigungsmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschlösungsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel hinzudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen. Ferner zählen zu Wasch- und Reinigungsmitteln im Rahmen der

Erfindung auch Textilvor- und Nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen, und auch solche Mittel, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen alle festen, pulverförmigen, flüssigen, gelförmigen oder pastösen Darreichungsformen hierin beschriebener Mittel, die gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen bestehen können sowie in komprimierter oder nicht komprimierter Form vorliegen können. Das Mittel kann als rieselfähiges Pulver vorliegen, insbesondere mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 500 g/l bis 900 g/l oder 600 g/l bis 850 g/l. Zu den festen Darreichungsformen des Mittels zählen ferner Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches. Alternativ kann das Mittel auch flüssig, gelförmig oder pastös sein, beispielsweise in Form eines nicht-wässrigen Flüssigwasch- oder -geschirrspülmittels oder einer nicht-wässrigen Paste oder in Form eines wässrigen Flüssigwasch- oder -geschirrspülmittels oder einer wasserhaltigen Paste. Weiterhin kann das Mittel als Einkomponentensystem vorliegen. Solche Mittel bestehen aus einer Phase. Alternativ kann ein Mittel auch aus mehreren Phasen bestehen. Ein solches Mittel ist demnach in mehrere Komponenten aufgeteilt.

Die hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittel, die als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können ferner zusätzlich alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, wobei bevorzugt mindestens ein weiterer Inhaltsstoff in dem Mittel vorhanden ist. Die hierin beschriebenen Mittel können insbesondere Tenside, Builder (Gerüststoffe), Bleichmittel oder Bleichaktivatoren enthalten. Ferner können sie wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sowie Kombinationen hiervon enthalten.

Vorteilhafte Inhaltsstoffe hierin beschriebener Mittel sind offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO2009/121725, dort beginnend auf Seite 5, vorletzter Absatz, und endend auf Seite 13 nach dem zweiten Absatz. Auf diese Offenbarung wird ausdrücklich Bezug genommen und der dortige Offenbarungsgehalt in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird.

Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren bevorzugt sind. Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung oder Verdünnung dieses Mittels behandelt wird. Entsprechendes gilt für Verfahren zur Reinigung von allen anderen Materialien als Textilien, insbesondere von harten Oberflächen. Alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um die Anwendung eines hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittels bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

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

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der hierin beschriebenen Verbindungen zur Stabilisierung eines Enzyms in einem protease-haltigen Wasch- oder Reinigungsmittel.

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

Beispiele

Tabelle 1: Restaktivität

Die Substanzen wurden mit einem Anteil von, beispielsweise 1 Gew.-%, in eine Waschmittelzusammensetzung ohne Stabilisator aber enthaltend Monopropylenglycol formuliert. Anschließend wurde die Protease zugegeben und die Probe bei 30 °C gelagert. Die Stabilisationswirkung der Substanz wurde als die relative (%) Restaktivität der Protease in Anwesenheit der Substanz gemessen, jeweils bezogen auf die Aktivität der Protease in Abwesenheit der Substanz.

Die Restaktivität wurde unter Verwendung eines Enzymkinetik-Assays mit dem Substrat AAPF gemessen. Die Enzymaktivität kann diesbezüglich – abgestimmt auf den jeweiligen Enzymtyp – in fachüblicher Art und Weise erfolgen. Methoden zur Aktivitätsbestimmung sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Enzymtechnologie geläufig und werden von ihm routinemäßig angewendet. Verfahren zur Bestimmung der Proteaseaktivität sind beispielsweise offenbart in Tenside, Band 7 (1979), S. 125-132. Die proteolytische Aktivität kann ferner bestimmt werden über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-L-Ala-L-Ala-L-Pro-L-Phe-p-Nitroanilid (suc-AAPF-pNA). Die Protease spaltet das Substrat und setzt pNA frei. Die Freisetzung des pNA verursacht eine Zunahme der Extinktion bei 410 nm, deren zeitlicher Verlauf ein Maß für die enzymatische Aktivität ist (vgl. Del Mar et al., 1979). Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von 25 °C, bei pH 8,6 und einer Wellenlänge von 410 nm. Die Messzeit beträgt 5 min bei einem Messintervall von 20 bis 60 Sekunden.

Tabelle 1: Versuchsbedingungen

Chemische Bezeichnung	Handelsname	%	707
Wasser, demin.		100	Rest
Zitronensäure	Zitronensäure	100	1,42623
Antischaummittel	FDP	10	0,008
FAEOS	Texapon N70	70	5,6
FAEO, nicht-ionisches Tensid	Dehydol LT7	100	4,4
LAS	Alkylbenzolsulfonsäure	96	4,4
Kokos-Fettsäure	Edenor PK 12-18 GA	100	2,4
NaOH	Natronlauge	50	0,95
Glycerin	Glycerin	99,5	2
DTPMP-Na7H3	Dequest 2066	32	0,2

Konservierungsmittel	Bacillat TOK	100	0,08
Ethanol	Ethanol	93	1
Optischer Aufheller	Tinopal CBS-X	90	-
Konservierungsmittel	Bacillat TOK	100	0,02
Opaker Zusatzstoff	Acusol OP 301	40	-
Farbe			farblos
Erscheinungsbild			klar
pH-Wert vorher			4,20
pH-Wert gesetzt auf			8,4
NaOH-Verbrauch % %AS			0,98
Zitronensäure-Ver- brauch % %AS			-
Viskosität			-

Tabelle 2: Restaktivität (Verbindungen der Formel (I))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(I-1)	2-(2-Aminoethoxy)ethylamin	319
(I-2)	2,2-Bis(aminoethoxy)propan	223
(I-3)	2-(2-Aminoethoxy)ethanol	211
(I-4)	2-[2-(2-Aminoethoxy)ethoxy]ethanol	173

Wie sich zeigt, spielt es für die inhibitorische Aktivität der beschriebenen Verbindungen keine Rolle, ob ein oder zwei Aminogruppen in den Molekülen vorhanden sind.

Tabelle 3: Restaktivität (Verbindungen der Formel (II))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(II-1)	3-(Ethoxycarbonyl)-1,3-thiazolidin-4-carbonsäure	279
(II-2)	4-Imidazolacrylsäure	261
(II-3)	4-Imidazolcarbonsäure	220
(II-4)	2-Imidazolidon-4-carbonsäure	212
(II-5)	Dimethyl-1,3-thiazolidin-2,4-dicarboxylat	205
(II-6)	Thiazolidin-2-carbonsäure	182
(II-7)	Methylthiazolidin-2-carboxylat-Hydrochlorid	214

(II-8)	4-(3-Methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)benzolsulfonsäure	220
(II-9)	L-4-Thiazolidincarbonsäure	180
(II-10)	(5e)-3-(2-Aminoethyl)-5-(pyridin-3-ylmethylen)-1,3-thiazolidin-2,4-dion	178
(II-11)	Imidazol-4-essigsäure-Natriumsalz	161

Wie sich zeigt, weist ein ungeladener 5-gliedriger Ring eine gute Stabilität auf. Dabei kann es sich bei dem 5-gliedrigen Ring um einen Furan-, Furfuryl- oder Imidazol-Ring handeln. Seitenketten mit SO₃H, COOH oder Estern oder Salzen davon sind zuträglich, aber auch einfache, unverzweigte Seitenketten.

Tabelle 4: Restaktivität (Verbindungen der Formel (III))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(III-1)	<i>trans</i> -3-Furanacrylsäure	177
(III-2)	Furfurylpropionat	154
(III-3)	Penta-2,4-diensäure	168

Wie sich zeigt, weist ein eher hydrophober Enzymstabilisator gemäß der vorliegenden Erfindung eine gute Stabilität auf.

Tabelle 5: Restaktivität (Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(IV-1)	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure-mono-Natriumsalz	197
(V-1)	2-Amino-1,5-naphthalindisulfonsäure	381
(VI-1)	Naphthol gelb S	189

Wie sich zeigt, stabilisieren sowohl Einring- als auch Zweiringstrukturen gut, wobei Sulfonsäure-, Amin- und Nitro-Substitutionsmuster besonders vorteilhaft sind.

Tabelle 6: Restaktivität (Verbindungen der Formeln (VII) und (VIII))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(VII-1)	1-Methyl-1-(4-Nitrobenzyl)piperidiniumchlorid	279
(VII-2)	Mepenzolatbromid	198

(VIII-1)	3-Hydroxypiperidinhydrochlorid	174
(VIII-2)	4,4'-Ethylendipiperidindihydrochlorid	411

Wie sich zeigt, weist eine hydrophobe Verbindung eine gute Stabilität auf. Dabei sind einfache, längere Strukturen besonders gut geeignet, die Protease zu stabilisieren.

Tabelle 7: Restaktivität (Verbindungen der Formel (IX))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(IX-1)	Magnesium mono-peroxyphthalatethoxyhydrat	397
(IX-2)	1(S)-(+)-Phenylbernsteinsäure	226
(IX-3)	Benzylmalonsäure	196
(IX-4)	Dibenzoyl-L-weinsäure	189
(IX-5)	3-Aminobenzoessäure	188
(IX-6)	4-Aminobenzoessäure	183
(IX-7)	(S)-3-Hydroxy-3-phenylpropionsäure	174
(IX-8)	2-Chlorbenzoessäure	167
(IX-9)	Terephthalsäure	156
(IX-10)	3-Hydroxybenzoessäure	152
(IX-11)	4-Aminophthalsäure	151
(IX-12)	3,5-Dihydroxybenzoessäure	151

Wie sich zeigt, weist ein eher hydrophober Enzymstabilisator gemäß der vorliegenden Erfindung eine gute Stabilität auf. Dabei tragen sowohl Amin- als auch Carbonsäuresubstituenten am Benzolring zur Stabilität bei, aber unsubstituierte Benzoessäurederivate zeigen die besten Resultate.

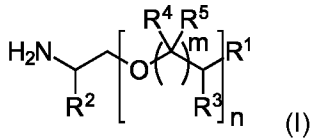
Tabelle 8: Restaktivität (Verbindungen der Formeln (X) und (XI))

Substanz	Chemische Bezeichnung	Relative Restaktivität [%]
(X-1)	N-Isopropyl-N-propylamine	261
(X-2)	4-(1-Amino-3-methylsulfanylpropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol	208
(X-3)	o-Phospho-L-threonin	162
(X-4)	N-[4-(2-Aminoethoxy)phenyl]acteamid	264
(X-5)	Benzamidinhydrochlorid	179
(XI-1)	Benzyltrimethylammoniumchlorid	196

Wie sich zeigt, weist eine hydrophobe Verbindung eine gute Stabilität auf. Dabei sind insbesondere eher einfache, längliche Strukturen besonders vorteilhaft. Sowohl NH- als auch COOH-Substitutionsmuster zeigen gute Resultate.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator ausgewählt wird aus:
 - Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (I)



wobei, in Formel (I),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -OH und -NH₂;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkenyl;

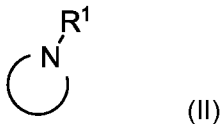
R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₂ Alkenyl;

R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl;

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 ist; und

m 0, 1, oder 2 ist; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (II)



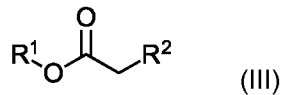
wobei, in Formel (II),

R¹ nichts bezeichnet oder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, COOH, COO(C₁-C₂₀ Alkyl), substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkenyl und substituiertem oder unsubstituiertem Aryl;

⊖ ein substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringkohlenstoffatomen oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 bis 5 Ringkohlenstoffatomen bezeichnet, wobei, in dem Cycloalkyl oder Aryl, ein oder zwei beliebige Ringkohlenstoffatome durch O, S oder N ersetzt sein können,

mit der Maßgabe, dass R^1 und \bigcirc jeweils so gewählt sind, dass das Stickstoffatom der Formel (II) dreibindig ist; und/oder

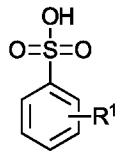
- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (III)



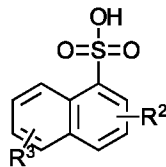
wobei, in Formel (III),

R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_5 Alkyl und Alkylaryl; und R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem C_1 - C_{10} Alkyl, linearem oder verzweigtem C_2 - C_{10} Alkenyl und Alkenylaryl;

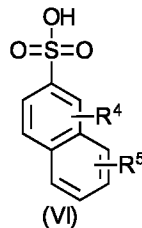
- Verbindungen der allgemeinen Strukturformeln (IV), (V) oder (VI)



(IV)



(V)



(VI)

wobei, in Formel (IV),

R^1 mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-NO_2$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-C(O)Ph$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, OCH_2CH_3 , $-CH_2CH_3$, verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkenyl;

und wobei, in Formel (V),

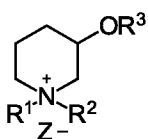
R^2 und R^3 mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NO_2$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-C(O)Ph$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, OCH_2CH_3 , $-CH_2CH_3$, verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkenyl,

und wobei, in Formel (VI),

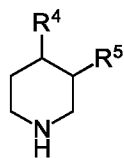
R^4 und R^5 mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-NO_2$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-C(O)Ph$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, OCH_2CH_3 , $-CH_2CH_3$, verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} Alkenyl;

und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (VII) oder (VIII)



(VII)



(VIII)

wobei, in Formel (VII),

R¹ und R² unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

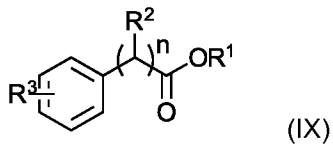
R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und substituiertem oder unsubstituiertem -OC(O)Alkyl; und

Z ein Gegenion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen-Anionen ist, und wobei, in Formel (VIII),

R⁴ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkyl; und

R⁵ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und -OH; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (IX)



wobei, in Formel (IX),

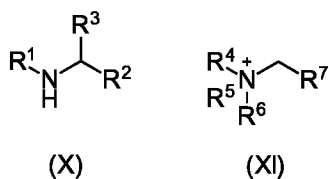
R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂₀ Alkyl und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH, -CH₃, -CH₂CH₃, verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkenyl;

R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, -OH, -NH₂ und -COOH; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist; und/oder

- Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (X) oder (XI)



wobei, in Formel (X),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl;

R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₁₀ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₂₀ Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Aryl und substituiertem oder unsubstituiertem -OAryl;

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, =NH, -COOH, C₂-C₁₀ Thioether,

und wobei, in Formel (XI),

R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃ und verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀ Alkyl; und

R⁷ ein Aryl bezeichnet,

oder der mindestens eine Enzymstabilisator ist ein Salz oder Hydrochlorid der Verbindungen gemäß Formel (II), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) oder (XI).

2. Das Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass,

- in Formel (I),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -OH und -NH₂;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃ und -CH₂CH₃;

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -CH₃ und -CH₂CH₃;


R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und -CH₃;

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist; und

m 0 oder 1 ist; und/oder

- in Formel (II),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, COOH, COO(C₁-C₂₀ Alkyl) und substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl; und

 ein substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem Ringschwefelatom oder ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem weiteren Ringstickstoffatom bezeichnet; und/oder

- in Formel (III)

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Alkylaryl; und

R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl und Alkenylaryl; und/oder in Formel (IV),

R¹ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H, -C(O)Ph, -OH und -OCH₃; und/oder

- in Formel (V),

R² und R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H und -OH; und/oder

- in Formel (VI),

R⁴ und R⁵ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NO₂, -NH₂, -SO₃H und -OH; und/oder

- in Formel (IX),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH und substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem Alkylaryl;

R² mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, -OH;

R³ mit jedem Vorkommen unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, -OH, -NH₂ und -COOH; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist; und/oder

- in Formel (X),

R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Isopropyl;

R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₁-C₂ Alkyl, substituiertem oder unsubstituiertem, verzweigtem oder unverzweigtem C₄-C₁₀ Alkenyl, substituiertem oder unsubstituiertem Aryl und substituiertem oder unsubstituiertem -OAryl; und

R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, =NH, -COOH, C₂-C₆ Thioether; und/oder

- in Formel (XI),


R⁴, R⁵ und R⁶ -CH₃ bezeichnen; und

R⁷ ein Aryl bezeichnet.

3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- in Formel (II),

R¹ Wasserstoff ist; und

 ein substituiertes oder unsubstituiertes Aryl mit 3 Ringkohlenstoffatomen und einem weiteren Ringstickstoffatom bezeichnet; und/oder

- die Salze der Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) Alkalisalze der Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) sind; und/oder

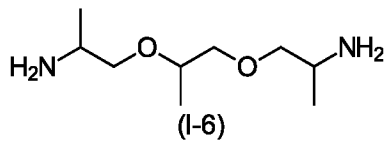
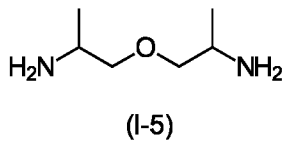
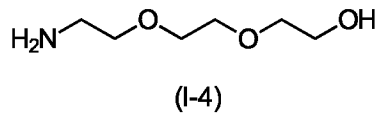
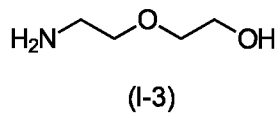
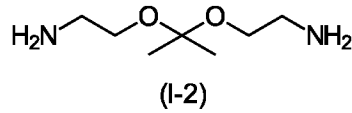
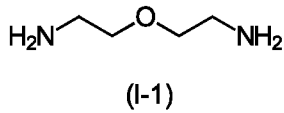
- in Formel (XI),

R⁴, R⁵ und R⁶ -CH₃ bezeichnen; und

R⁷ ein Aryl bezeichnet.

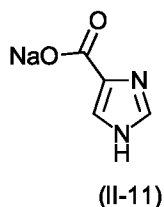
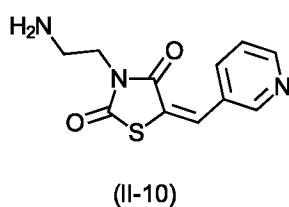
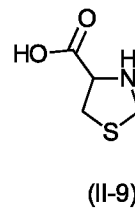
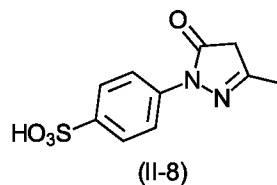
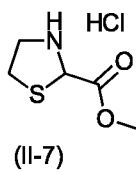
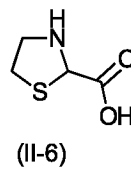
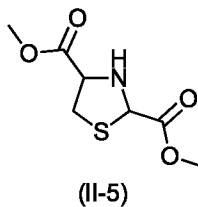
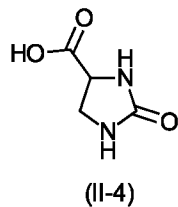
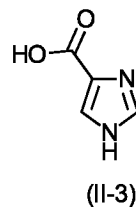
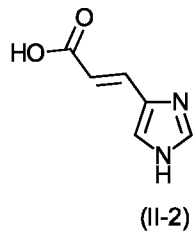
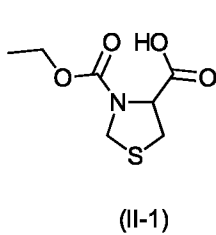
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-6)



und/oder

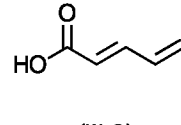
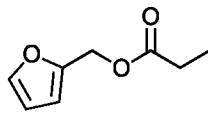
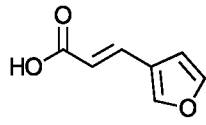
- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (II) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (II-1) bis (II-11):



und/oder

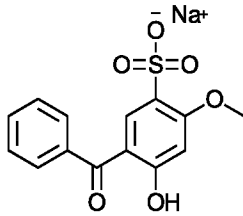
- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (III) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-3):

39



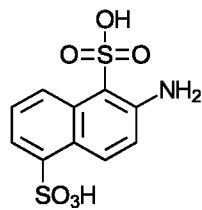
und/oder

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (IV) dargestellt ist durch Formel (IV-1)



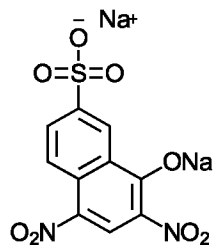
und/oder

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (V) dargestellt ist durch Formel (V-1)



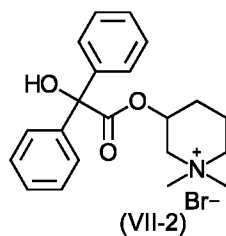
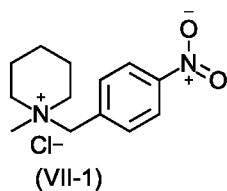
und/oder

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (VI) dargestellt ist durch Formel (VI-1)



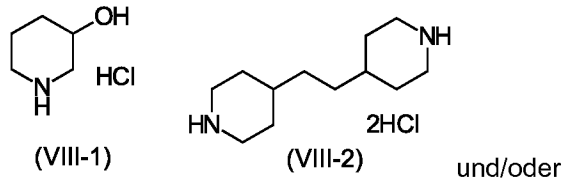
und/oder

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (VII) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (VII-1) und (VII-2)

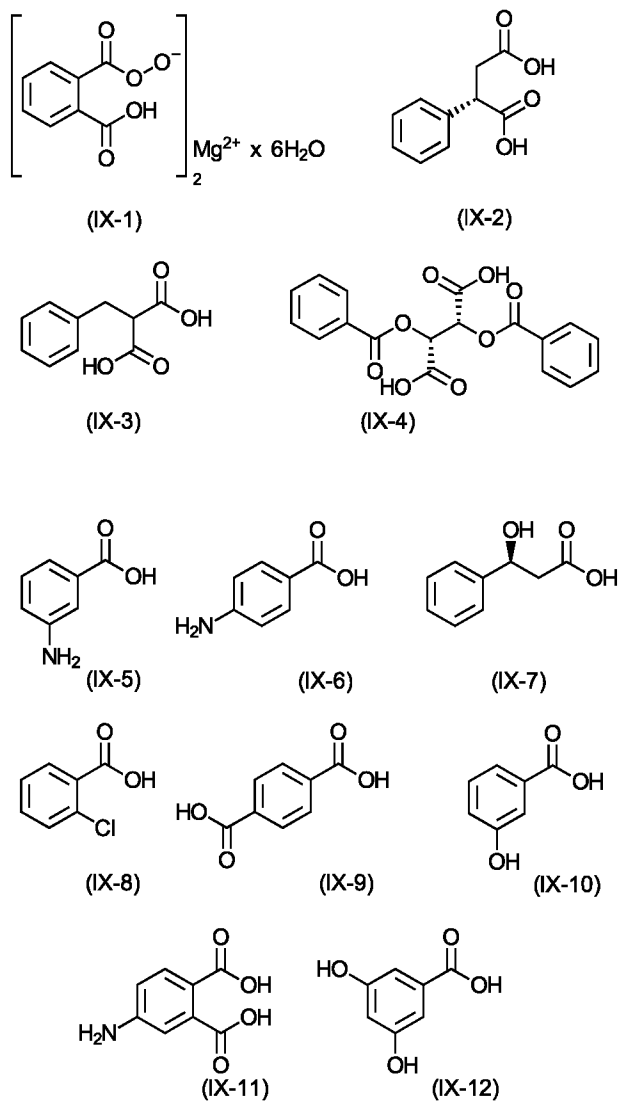


und/oder

- mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (VIII) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (VIII-1) und (VIII-2)

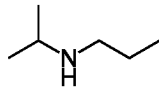


5. der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (IX) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (IX-1) bis (IX-12):

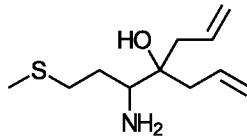


- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (X) ausgewählt ist aus der Gruppe von Verbindungen der Formeln (X-1) bis (X-5)

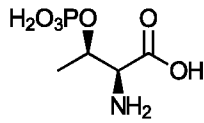
41



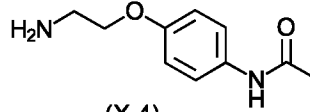
(X-1)



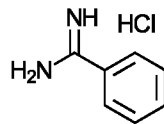
(X-2)



(X-3)



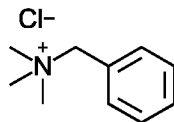
(X-4)



(X-5)

und/oder

- der mindestens eine Enzymstabilisator der Formel (XI) dargestellt ist durch eine Verbindung der Formel (XI-1)



(XI-1)

- Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Protease eine Serin-Protease ist, insbesondere eine Subtilase, besonders bevorzugt ein Subtilisin oder eine Subtilisin-Variante.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Subtilisin oder das Ausgangsenzym der Subtilisin-Variante aus einer der folgenden ausgewählt ist:
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),
 - der Alkalischen Protease PB92,
 - Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, vorzugsweise aus *Bacillus lentus* (DSM5483),
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Protease in einer Menge von 0,05-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-2 Gew.-%, und der mindestens eine Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-15 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,05-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels in diesem enthalten sind.
9. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1-8 zum Waschen von Textilien oder Reinigen von festen Oberflächen.
10. Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1-8 angewendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/063254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/20 C11D3/30 C11D3/34 C11D3/386
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C11D
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2007 041754 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5 March 2009 (2009-03-05) examples 1, 2 paragraphs [0014], [0073] - [0079] -----	1,2,4, 6-10
X	US 6 069 122 A (VINSON PHILLIP KYLE [US] ET AL) 30 May 2000 (2000-05-30) claim 40 column 6, line 41 - column 7, line 16 -----	1,2,4, 6-10
A	US 2015/275143 A1 (HULSKOTTER FRANK [DE] ET AL) 1 October 2015 (2015-10-01) examples SE1, 6; table 6; compounds I, II -----	1,2,4, 6-10
A	US 2003/228990 A1 (LEE WAI MUN [US] ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) table 2 paragraphs [0095] - [0098] -----	1,2,4, 6-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 August 2017	Date of mailing of the international search report 02/10/2017
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2017/063254

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheets

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

6-10 (completely), 1, 2, 4 (partially)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 6-10 (in full); 1, 2, 4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (I).

2. Claims 6-10 (in full); 1-4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (II).

3. Claims 6-10 (in full); 1-4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (III).

4. Claims 6-10 (in full); 1-4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formulae (IV), (V) and (VI).

5. Claims 6-10 (in full); 1, 4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (VII).

6. Claims 6-10 (in full); 1, 4 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural fo^{rmula (VIII)}.

.../...

7. Claims 6-10 (in full); 1, 2, 5 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (IX).

8. Claims 6-10 (in full); 1, 2, 5 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (X).

9. Claims 6-10 (in full); 1-3, 5 (in part)

Detergents or cleaning agents, containing at least one protease and at least one enzyme stabilizer selected from compounds of general structural formula (XI).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007041754 A1	05-03-2009	DE 102007041754 A1	05-03-2009
		EP 2188360 A1	26-05-2010
		JP 2010538138 A	09-12-2010
		US 2010210502 A1	19-08-2010
		WO 2009030632 A1	12-03-2009

US 6069122 A	30-05-2000	US 6069122 A	30-05-2000
		US 6365561 B1	02-04-2002

US 2015275143 A1	01-10-2015	EP 3122850 A1	01-02-2017
		US 2015275143 A1	01-10-2015
		WO 2015148361 A1	01-10-2015

US 2003228990 A1	11-12-2003	AU 2002315510 A1	22-12-2003
		CN 1465687 A	07-01-2004
		CN 1721516 A	18-01-2006
		EP 1509490 A1	02-03-2005
		JP 2005528660 A	22-09-2005
		KR 20050037511 A	22-04-2005
		TW I293646 B	21-02-2008
		US 2003228990 A1	11-12-2003
		US 2005090416 A1	28-04-2005
		WO 03104185 A1	18-12-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/20 C11D3/30 C11D3/34 C11D3/386 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2007 041754 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5. März 2009 (2009-03-05) Beispiele 1, 2 Absätze [0014], [0073] - [0079] -----	1,2,4, 6-10
X	US 6 069 122 A (VINSON PHILLIP KYLE [US] ET AL) 30. Mai 2000 (2000-05-30) Anspruch 40 Spalte 6, Zeile 41 - Spalte 7, Zeile 16 -----	1,2,4, 6-10
A	US 2015/275143 A1 (HULSKOTTER FRANK [DE] ET AL) 1. Oktober 2015 (2015-10-01) Beispiele SE1, 6; Tabelle 6; Verbindungen I, II -----	1,2,4, 6-10
A	US 2003/228990 A1 (LEE WAI MUN [US] ET AL) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Tabelle 2 Absätze [0095] - [0098] -----	1,2,4, 6-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. August 2017		02/10/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Agra-Gutierrez, C

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
6-10(vollständig); 1, 2, 4(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1, 2, 4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (I)

2. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1-4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (II)

3. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1-4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (III)

4. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1-4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformeln (IV), (V) und (VI)

5. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1, 4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (VII)

6. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1, 4(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (VIII)

7. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1, 2, 5(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (IX)

8. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1, 2, 5(teilweise)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (X)

9. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1-3, 5(teilweise)

Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Protease und mindestens einen Enzymstabilisator ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Strukturformel (XI)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007041754 A1	05-03-2009	DE 102007041754 A1	05-03-2009
		EP 2188360 A1	26-05-2010
		JP 2010538138 A	09-12-2010
		US 2010210502 A1	19-08-2010
		WO 2009030632 A1	12-03-2009

US 6069122 A	30-05-2000	US 6069122 A	30-05-2000
		US 6365561 B1	02-04-2002

US 2015275143 A1	01-10-2015	EP 3122850 A1	01-02-2017
		US 2015275143 A1	01-10-2015
		WO 2015148361 A1	01-10-2015

US 2003228990 A1	11-12-2003	AU 2002315510 A1	22-12-2003
		CN 1465687 A	07-01-2004
		CN 1721516 A	18-01-2006
		EP 1509490 A1	02-03-2005
		JP 2005528660 A	22-09-2005
		KR 20050037511 A	22-04-2005
		TW I293646 B	21-02-2008
		US 2003228990 A1	11-12-2003
		US 2005090416 A1	28-04-2005
		WO 03104185 A1	18-12-2003
