



(10) **DE 10 2012 206 571 A1** 2013.10.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 206 571.7**

(22) Anmeldetag: **20.04.2012**

(43) Offenlegungstag: **24.10.2013**

(51) Int Cl.: **C11D 3/37 (2012.01)**

C11D 3/386 (2012.01)

C11D 3/20 (2012.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Luneau, Benoit, Dr., 40225, Düsseldorf, DE;
Vockenroth, Inga, Dr., 40597, Düsseldorf, DE;
Wikker, Eva-Maria, 40597, Düsseldorf, DE;
Ullmann, Dustin, 40789, Monheim, DE; Schiedel,
Marc-Steffen, Dr., 40789, Monheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Lagerstables Wasch- oder Reinigungsmittel mit gesteigerter Reinigungsleistung**

(57) Zusammenfassung: Die Reinigungsleistung von proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln an protease-sensitiven Anschmutzungen sollte verbessert werden. Dies gelingt mit einem proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel, welches ein Polymer und einen Komplexbildner umfasst, wobei das Polymer in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-% und der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in dem Mittel vorliegt und der Komplexbildner ein Phosphonat ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel. Die Erfindung betrifft insbesondere proteasehaltige Wasch- und Reinigungsmittel, die leistungssteigernde Kombinationen von Wirkstoffen enthalten, und schlägt ferner Verfahren vor, in denen solche Mittel angewendet werden. Die Erfindung betrifft ferner Verwendungen derartiger Mittel und schlägt Verfahren zur Steigerung der Reinigungsleistung durch den Zusatz definierter Wirkstoffe vor.

[0002] Der Einsatz von Enzymen in Wasch- und Reinigungsmitteln ist 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 am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme sind Proteasen und hierunter insbesondere Serin-Proteasen. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Eine Untergruppe der Serin-Proteasen, Subtilasen, wurde von Siezen et al. (Protein Engng. 4 (1991) 719–737 und Protein Science 6 (1997) 501–523) basierend auf der Homologieanalyse von mehr als 170 Aminosäuresequenzen von Serinproteasen etabliert, die vormals als Subtilisin-ähnliche Proteasen bezeichnet wurden. Als Subtilisin wurden ursprünglich Serinproteasen bezeichnet, die von Gram-positiven Bakterien oder Pilzen gebildet wurden. Heute stellen Subtilisine gemäß Siezen et al. eine Untergruppe der Subtilasen dar. Für eine detailliertere Beschreibung der Subtilasen und Subtilisine wird auf Siezen et al. (1997) verwiesen. Subtilasen wirken als unspezifische Endopeptidasen, indem sie beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen, hydrolysieren. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

[0003] In Wasch- oder Reinigungsmitteln ergeben sich günstigenfalls Synergieeffekte zwischen den Enzymen, insbesondere Proteasen, und weiteren Bestandteilen der jeweiligen Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise hinsichtlich der Reinigungsleistung an protease-sensitiven Anschmutzungen. In der internationalen Patentanmeldung WO 2010/020475 ist beispielsweise offenbart, dass Aminosäuren oder Polyaminosäuren vorteilhaft mit Proteasen zusammenwirken und die Reinigungsleistung an protease-sensitiven Anschmutzungen verbessern können. Die internationale Patentanmeldung WO 2010/020476 zeigt eine derartige Leistungsverbesserung durch den Zusatz negativ geladener Polymere, insbesondere Polyacrylate.

[0004] Nachteilig ist, dass die benötigten Mengen an Polymer, beispielsweise über 3 Gew.-%, oftmals nicht stabil in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden können. Besonders problematisch sind derartig hohe Polymerkonzentrationen in Flüssigformulierungen und ganz besonders gravierend in hoch tensidhaltigen Flüssigformulierungen.

[0005] Überraschenderweise wurde jetzt festgestellt, dass die Notwendigkeit einer vergleichsweise hohen Polymerkonzentration durch den vermehrten Einsatz bestimmter Komplexbildner kompensiert werden kann.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Reinigungsleistung (Waschkraft) von proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln zu verbessern, insbesondere hinsichtlich protease-sensitiven Anschmutzungen. Vorzugsweise soll hierbei auf Polymerkonzentrationen größer 3 Gew.-% verzichtet werden können.

[0007] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein proteasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend ein Polymer und einen Komplexbildner, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polymer in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-% und der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in dem Mittel vorliegt, wobei der Komplexbildner ein Phosphonat ist.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Steigerung der Reinigungsleistung eines proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass dem Mittel ein Polymer und ein Komplexbildner derart zugesetzt werden, dass das Polymer in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-% und der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in dem Mittel vorliegt, wobei der Komplexbildner ein Phosphonat ist. Alle nachfolgenden Ausführungen sind für die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel als auch für erfindungsgemäße Verfahren und Verwendungen gültig.

[0009] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass der Zusatz von einer erfindungsgemäßen Kombination aus Komplexbildner und Polymer (Wirkstoffe) in den genannten Mengen zu einem proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel eine Steigerung der proteolytischen Reinigungsleistung in synergistischer Weise bewirkt. Dagegen bewirkt der Zusatz von jeweils nur einem dieser beiden Wirkstoffe in der vorgesehenen Menge

keine derartige Steigerung der proteolytischen Reinigungsleistung, und auch die Summe beider Einzeleffekte (proteolytische Reinigungsleistung in Gegenwart von jeweils einem dieser beiden Wirkstoffe in der vorgesehenen Menge) ist geringer als die durch die Kombination beider Wirkstoffe erhältliche proteolytische Reinigungsleistung. Vorteilhafterweise gestattet es die erfindungsgemäße Kombination beider Wirkstoffe, das Polymer in geringerer Konzentration einsetzen zu können. Dadurch kann auf höhere Polymerkonzentrationen, beispielsweise größer 3 Gew.-%, verzichtet werden, die normalerweise nötig sind, um in Wasch- und Reinigungsmitteln die proteolytische Reinigungsleistung zu verstärken („boosten“). Die Protease-verstärkende („boostende“) Wirkung des Polymers tritt in Gegenwart des Komplexbildners bereits bei einer niedrigeren Polymerkonzentration auf. Dadurch kann die Stabilität insbesondere flüssiger erfindungsgemäßer Wasch- und Reinigungsmittel verbessert werden, da höhere Polymerkonzentrationen eine Phasentrennung begünstigen. Folglich zeichnen sich bevorzugte Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Mittel durch eine vorteilhafte Stabilität und eine vorteilhafte, insbesondere verstärkte, proteolytische Reinigungsleistung aus.

[0010] Ein erfindungsgemäßes Mittel weist demnach eine vorteilhafte Reinigungsleistung an protease-sensitiven Anschmutzungen auf. Ein solches Mittel ermöglicht daher eine zufrieden stellende oder verbesserte Entfernung von mindestens einer, bevorzugt von mehreren protease-sensitiven Anschmutzungen auf Textilien und/oder harten Oberflächen, beispielsweise Geschirr. In ausgewählten Ausgestaltungen der Erfindung tritt eine solche Reinigungsleistung hinsichtlich mindestens einer protease-sensitiven Anschmutzung insbesondere auch bei niedrigen Temperaturen, auf, beispielsweise zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C oder zwischen 20°C und 40°C.

[0011] Unter Reinigungsleistung wird im Rahmen der Erfindung das Vermögen des Wasch- oder Reinigungsmittels verstanden, eine vorhandene Anschmutzung teilweise oder vollständig bei der Anwendung des Mittels zu entfernen. Bei Wäscheanschmutzungen ist dies vorzugsweise die Aufhellungsleistung an einer oder mehreren Anschmutzungen auf Textilien. Beispiele für Wäscheanschmutzungen sind Blut-Milch/Tusche auf Baumwolle, Voll-Ei/Pigment auf Baumwolle, Schokolade-Milch/Tusche auf Baumwolle, Erdnuss Öl-Pigment/Tusche auf Polyester/Baumwolle, Gras auf Baumwolle, Schokoladenpudding auf Baumwolle, Schokoladenmilch oder Kakao auf Baumwolle. Bei Geschirrspülmitteln beschreibt die Reinigungsleistung das Vermögen des Geschirrspülmittels, eine vorhandene Anschmutzung von der harten Oberfläche des Geschirrs zu entfernen. Beispiele für Geschirranschmutzungen sind Milch, Hackfleisch, Eigelb, Haferflocken und Stärke. Im Rahmen der Erfindung weist sowohl das Wasch- oder Reinigungsmittel, welches die Protease und das Polymer sowie den Komplexbildner umfasst bzw. die durch dieses Mittel gebildete Waschflotte, als auch die Protease selbst eine jeweilige Reinigungsleistung auf. Die Reinigungsleistung des Enzyms trägt somit zur Reinigungsleistung des Mittels bzw. der durch das Mittel gebildeten Waschflotte bei. Die proteolytische Reinigungsleistung bezeichnet die Reinigungsleistung des Mittels an protease-sensitiven Anschmutzungen, insbesondere an Blut-Milch/Tusche auf Baumwolle. Die Reinigungsleistung wird in fachüblicher Art und Weise ermittelt, vorzugsweise wie weiter unten angegeben.

[0012] Unter Waschflotte wird diejenige das Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltende Gebrauchslösung verstanden, die auf Textilien oder Gewebe bzw. harte Oberflächen einwirkt und damit mit den auf Textilien bzw. Geweben oder harten Oberflächen vorhandenen Anschmutzungen in Kontakt kommt. Üblicherweise entsteht die Waschflotte, wenn der Wasch- oder Reinigungsvorgang beginnt und das Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise in einer Geschirrspülmaschine, einer Waschmaschine oder in einem anderen geeigneten Behälter gelöst und/oder mit Wasser verdünnt wird.

[0013] Bei dem Polymer handelt es sich um ein Homopolymer oder vorzugsweise um ein Heteropolymer (Copolymer). Ein erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzendes Polymer ist erhältlich durch Polymerisation von 50 bis 100 Molprozent, vorzugsweise 80 bis 100 Molprozent, eines hydrophilen Monomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure und ihre Salze (H1), Methacrylsäure und ihre Salze (H2), Maleinsäure und ihre Salze (H3), Fumarsäure und ihre Salze (H4), Maleinsäureanhydrid (H5), Crotonsäure und ihre Salze (H6), Itaconsäure und ihre Salze (H7), Dimethylacrylsäure und ihre Salze (H8), Vinylessigsäure und ihre Salze (H9), Glutaconsäure und ihre Salze (H10), Carboxyethylacrylsäure und ihre Salze (H11), sowie Mischungen hieraus (H12), und von 0 bis 50 Molprozent, vorzugsweise 0 bis 20 Molprozent, eines lipophilen Monomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäureester (L1) und Methacrylsäureester (L2) der Formel $\text{CH}_2\text{-CR}_1\text{-C(=O)-O-R}_2$, worin R_1 H oder CH_3 ist und R_2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest von C_1 bis C_{20} , vorzugsweise von C_3 bis C_{12} , und α -Olefin (L3) mit der Formel $\text{CH}_2\text{=CR}_1\text{-R}_2$, worin R_1 H oder CH_3 und R_2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest von C_1 bis C_{20} , vorzugsweise von C_3 bis C_{12} , ist.

[0014] Besonders bevorzugte Polymere sind wie folgt zusammengesetzt:

Polymere Nr.	Hydrophiles Monomer (50–100 Molprozent)	Lipophiles Monomer (0–50 Molprozent)			Lipophiles Monomer (0–20 Molprozent)		
1–6	H1	L1	L2	L3	L1	L2	L3
7–12	H2	L1	L2	L3	L1	L2	L3
13–18	H3	L1	L2	L3	L1	L2	L3
19–24	H4	L1	L2	L3	L1	L2	L3
25–30	H5	L1	L2	L3	L1	L2	L3
31–36	H6	L1	L2	L3	L1	L2	L3
37–42	H7	L1	L2	L3	L1	L2	L3
43–48	H8	L1	L2	L3	L1	L2	L3
49–54	H9	L1	L2	L3	L1	L2	L3
55–60	H10	L1	L2	L3	L1	L2	L3
66–72	H11	L1	L2	L3	L1	L2	L3
73–78	H12	L1	L2	L3	L1	L2	L3
	Hydrophiles Monomer (80–100 Molprozent)	Lipophiles Monomer (0–50 Molprozent)			Lipophiles Monomer (0–20 Molprozent)		
79–84	H1	L1	L2	L3	L1	L2	L3
85–90	H2	L1	L2	L3	L1	L2	L3
91–96	H3	L1	L2	L3	L1	L2	L3
97–102	H4	L1	L2	L3	L1	L2	L3
103–108	H5	L1	L2	L3	L1	L2	L3
109–114	H6	L1	L2	L3	L1	L2	L3
115–120	H7	L1	L2	L3	L1	L2	L3
121–126	H8	L1	L2	L3	L1	L2	L3
127–132	H9	L1	L2	L3	L1	L2	L3
133–138	H10	L1	L2	L3	L1	L2	L3
139–144	H11	L1	L2	L3	L1	L2	L3
145–150	H12	L1	L2	L3	L1	L2	L3

[0015] Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäße Heteropolymere statistische Copolymere, in denen die Verteilung der beiden Monomere in der Kette zufällig ist, Gradientcopolymere, die einen veränderlichen Anteil eines Monomers im Verlauf der Kette aufweisen, alternierende Copolymere, die eine regelmäßige, abwechselnde Anordnung der Monomeren entlang der Kette aufweisen, Blockcopolymere, die aus längeren Sequenzen (Blöcken) jedes Monomers bestehen, oder Pfropfcopolymere („graft copolymers“), in denen Blöcke eines Monomers auf das Gerüst (Rückgrat) eines anderen Monomers aufgepfropft sind. Die Polymere und Copolymere können, sofern sie Säuregruppen umfassen, als Säure oder als Salz oder in Mischung vorliegen.

[0016] In bevorzugten erfindungsgemäßen Ausgestaltungen weist das Polymer bzw. Copolymer von 50–100 Molprozent, vorzugsweise von 80–100 Molprozent, eines hydrophilen Monomers auf und/oder von 0–50 Molprozent, vorzugsweise von 0–20 Molprozent, eines lipophilen Monomers auf.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 50% der Monomere des Polymers jeweils mindestens eine Acrylsäure, modifizierte Acrylsäure, insbesondere eine Methacrylsäure, oder ein Carboxylat umfassen.

[0018] Die Molmasse des Polymers liegt vorzugsweise zwischen 1000 g/mol und 30000 g/mol und zunehmend bevorzugt zwischen 1000 g/mol und 20000 g/mol und zwischen 1200 und 14000 g/mol.

[0019] Beispiele für besonders bevorzugt einzusetzende Substanzen sind Acusol 445N (Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 4500g/mol; Dow Chemical), Sokalan CP10 (Modifizierte Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 4000 g/mol; BASF), Sokalan CP 42 (Modifiziertes Polycarboxylat; BASF), Sokalan CP 12S (Poly(Maleinsäure-co-Acrylsäure); MW 3000 g/mol; BASF), Sokalan PA 15 (Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 1200 g/mol; BASF), Sokalan CP9 (Poly(Maleinsäure-co-Olefin), Natriumsalz; MW = 12000 g/mol; BASF), Polymer 3 (Poly(Acrylsäure-co-n-butylacrylat); MW 6800 g/mol; Acrylsäure/Butylacrylat 88/12, Acusol 590 (Polyacrylat-copolymer; Unternehmen Rohm & Haas/Dow Chemical), Acusol 916 (Polyacrylat Natriumsalz; Unternehmen Rohm & Haas/Dow Chemical), Sokalan PA 30CL (Polycarboxylat Natriumsalz; Unternehmen BASF), Dequest P 9000 (Poly-maleinsäure; Unternehmen Thermphos)

[0020] Es wurde festgestellt, dass der Zusatz solcher Substanzen die proteolytische Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, verbessert, insbesondere bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, insbesondere zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C, zwischen 10°C und 30°C und/oder zwischen 20°C und 40°C.

[0021] Erfindungsgemäß ist es weiter möglich, alle möglichen Kombinationen der vorstehend beschriebenen Polymere einzusetzen.

[0022] Das Polymer ist in einem erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 1,75 Gew.-%, von 0,75 bis 1,5 Gew.-% oder von 1 bis 2 Gew.-%, vorhanden.

[0023] Bei dem Komplexbildner handelt es sich um ein Phosphonat. Dieses ist in einem erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 4 Gew.-%, von 1,2 bis 3 Gew.-% oder von 1,5 bis 2 Gew.-%, vorhanden.

[0024] Phosphonate sind Salze und organische Verbindungen, insbesondere Ester, der Phosphonsäure. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden komplexbildende organisch P-substituierte Phosphonate, die eine Phosphor-Kohlenstoff-Bindung aufweisen (Phosphor-organische Verbindungen), verwendet. Ihre allgemeine Struktur ist $R_1P(O)(OR_2)_2$, mit R_1 und/oder R_2 = Alkyl, Aryl oder H, wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substitutionen aufweisen oder weitere chemische Gruppen tragen können. Organisch P-substituierte Phosphonate entstehen beispielsweise durch Michaelis-Arbusov-Reaktion. Viele dieser Phosphonate sind löslich in Wasser. Einige technisch wichtige Phosphonate tragen ferner Amino-Gruppe(n) in der Art $NR-(CH_2)_x-PO(OH)_2$ (R = Alkyl, Aryl oder H). Einige diese Aminophosphonate haben strukturelle Ähnlichkeiten mit Komplexbildnern wie EDTA, NTA oder DTPA und haben eine ähnliche Funktion. Diese Eigenschaft der Komplexbildung wird erfindungsgemäß genutzt.

[0025] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Komplexbildner wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP für maschinelle Geschirrspülmittel und DTPMP für Waschmittel verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0026] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitritotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

[0027] Besonders bevorzugt werden Mittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten, wobei DTPMP ganz besonders bevorzugt ist. Ferner können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten.

[0028] Besonders bevorzugte Komplexbildner sind Phosphonate wie vorstehend beschrieben. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel demnach dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner ein Phosphonat ist, welches vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 2 Gew.-%, in dem Mittel vorliegt.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Verhältnis von Polymer zu Komplexbildner in dem Wasch- oder Reinigungsmittel 3 zu 1 bis 1 zu 3 und zunehmend bevorzugt 2,5 zu 1 bis 1 zu 2,5, 2 zu 1 bis 1 zu 2, 1,5 zu 1 bis 1 zu 1,5, 1,33 zu 1 bis 1 zu 1,33 und ganz besonders bevorzugt 1 zu 1. Derartige Mengenverhältnisse führen zu besonders vorteilhaften Ausprägungen des synergistischen Zusammenwirkens von Polymer und Komplexbildner. Diese Verhältnisse beziehen sich auf das als Komplexbildner enthaltene Phosphonat.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen weiteren Komplexbildner, vorzugsweise Citrat, umfasst. Ein derartiges bevorzugtes Mittel umfasst als Komplexbildner demnach das Phosphonat wie vorstehend erläutert und zusätzlich einen weiteren Komplexbildner. Vorzugsweise liegt der weitere Komplexbildner in dem Mittel in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 3 Gew.-% vor. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem weiteren Komplexbildner um Citrat.

[0031] Ein ganz besonders bevorzugtes Mittel umfasst folglich eine Kombination aus Phosphonat und Citrat, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-% Phosphonat und von 1 bis 6 Gew.-% Citrat, ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 2 Gew.-% Phosphonat und von 2 bis 3 Gew.-% Citrat.

[0032] Eine in einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltene Protease weist eine proteolytische Aktivität auf, das heißt, sie ist zur Hydrolyse von Peptidbindungen eines Polypeptids bzw. Proteins befähigt. Sie ist daher ein Enzym, welches die Hydrolyse von Peptidbindungen katalysiert und dadurch in der Lage ist, Peptide oder Proteine zu spalten. Sie ist insbesondere eine Subtilase und besonders bevorzugt ein Subtilisin.

[0033] Die in einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltene Protease umfasst vorzugsweise eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% und 100% identisch ist, oder die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% und 100% identisch ist.

[0034] SEQ ID NO. 1 ist die Sequenz der reifen (maturen) alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483, die offenbart ist in der internationalen Patentanmeldung WO 92/21760, und auf deren Offenbarung hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. SEQ ID NO. 2 ist die Sequenz der reifen (maturen) Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN').

[0035] Besonders bevorzugte Proteasen sind:

Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99E aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit der Aminosäuresubstitution R99E.

[0036] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%,

94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99D aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit der Aminosäuresubstitution R99D.

[0037] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99E in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T und V4I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und R99E.

[0038] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99E in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, R99E und V199I.

[0039] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99E in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen V4I und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen V4I, R99E und V199I.

[0040] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99D in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T und V4I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und R99D.

[0041] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99D in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, R99D und V199I.

[0042] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 98,8% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99D in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen V4I und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen V4I, R99D und V199I.

[0043] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98% und 98,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99E in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I, R99E und V199I. Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%,

79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98% und 98,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäuresubstitution R99D in Kombination mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 1 mit den Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I, R99D und V199I. Weitere besonders bevorzugte Proteasen sind Proteasen wie vorstehend beschrieben, insbesondere solche, die auf SEQ ID NO. 1 basieren, die ferner an Position 211 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Leucin (L) aufweisen.

[0044] Weitere besonders bevorzugte Proteasen sind:

Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217L aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217L.

[0045] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217D aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217D.

[0046] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217E aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217E.

[0047] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217R aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217R.

[0048] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217K aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217K.

[0049] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217H aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217H.

[0050] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217S aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217S.

[0051] Protease umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 71%, 72%, 73%, 74%, 75%, 76%, 77%, 78%, 79%, 80%,

81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99% und 99,5% identisch ist, und in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2 die Aminosäuresubstitution Y217T aufweist, insbesondere eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217T.

[0052] Die Aminosäurepositionen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch ein Alignment der Aminosäuresequenz der einzusetzenden Protease mit der Aminosäuresequenz der Protease gemäß SEQ ID NO. 1 beziehungsweise SEQ ID NO. 2 wie jeweils angegeben definiert. Weiterhin richtet sich die Zählung nach dem reifen (maturen) Protein. Diese Zuordnung ist insbesondere auch anzuwenden, wenn die Aminosäuresequenz der einzusetzenden Protease eine höhere Zahl von Aminosäurenresten umfasst als die Protease gemäß SEQ ID NO. 1 bzw. SEQ ID NO. 2. Ausgehend von den genannten Positionen in der jeweiligen Referenzsequenz sind die Aminosäurepositionen in einer erfindungsgemäß einzusetzenden Protease diejenigen, die eben diesen Positionen in einem Alignment zugeordnet sind.

[0053] Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Solch ein Vergleich erfolgt dadurch, dass ähnliche Abfolgen in den Nukleotidsequenzen oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Dieser Sequenzvergleich erfolgt vorzugsweise basierend 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- bzw. 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. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden üblicherweise mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chen et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497–3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205–217) oder Programme, die auf diesen Programmen bzw. Algorithmen basieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Sequenzvergleiche und Alignments bevorzugt mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standard(Default)-Parametern erstellt.

[0054] Solch ein Vergleich erlaubt 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 bzw. 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 ähnlichen Eigenschaften, da diese innerhalb des Proteins meist ähnliche Aktivitäten bzw. Funktionen 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 bzw. identische Bereiche von verschiedenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen sind daher durch Übereinstimmungen in den Sequenzen definiert. Sie weisen oftmals gleiche oder ähnliche Funktionen auf. Sie können klein sein und nur wenige Nukleotide bzw. 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- bzw. Homologieangaben in der vorliegenden Anmeldung aber auf die Gesamtlänge der jeweils angegebenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenz.

[0055] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält die Protease zunehmend bevorzugt in einer Menge von 1×10^{-8} -5 Gew.-%, von 0,0001–3 Gew.-%, von 0,0005–1 Gew.-%, von 0,001 bis 0,75 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751–766) bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgte 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).

[0056] Die Protease kann ferner an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. In der Waschflotte, also unter Anwendungsbedingungen, wird das Enzym dann freigesetzt und kann seine katalytische Wirkung entfalten.

[0057] Eine Amylase ist ein Enzym wie einleitend beschrieben. Für Amylasen können synonyme Begriffe verwendet werden, beispielsweise 1,4- α -D-Glucan-Glucanohydrolase oder Glycogenase. Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind vorzugsweise α -Amylasen. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine α -Amylase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von α (1–4)-Glykosidbindungen in der Amylose der Stärke.

[0058] Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind beispielsweise die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Amylasen sind offenbart in den internationalen Offenlegungsschriften WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird.

[0059] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, welche die beschriebenen Wirkstoffe enthalten oder mit diesem zusammen verwendet oder in einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit den erfindungswesentlichen Wirkstoffen wechselwirken.

[0060] Das Mittel enthält vorzugsweise synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Alkyl- und/oder Dialkylsulfosuccinat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkylbenzolsulfonaten, den Alkyl- oder Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- oder Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- oder Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen.

[0061] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von nichtionischem Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0062] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem

sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüber hinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^{12}$, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen $R^{12} = \text{Dodecyl}$ und $R^{12} = \text{Tetradecyl}$.

[0063] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche die beschriebenen Wirkstoffe enthalten oder mit diesem zusammen verwendet oder in einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0064] Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, zu denen beispielsweise die bereits genannten Alkylbenzolsulfonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren. Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze von Sulfobernsteinsäureestern, die auch als Alkylsulfosuccinate oder Dialkylsulfosuccinate bezeichnet werden, und die Monoester oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8 - bis C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen ethoxylierten Fettalkoholrest, der für sich betrachtet ein nichtionisches Tensid darstellt. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

[0065] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0066] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die – falls vorhanden – vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

[0067] Die Mittel können gewünschtenfalls Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen und/oder granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0068] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- oder Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0069] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

[0070] Ein erfindungsgemäßes Mittel kann neben der Protease weitere Enzyme enthalten. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein weiteres Enzym umfasst, insbesondere eine Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Tannase, Xylanase, Xanthanase, β -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidoreduktase, Oxidase oder eine Lipase, sowie Kombinationen hiervon. Ein derartiges weiteres Enzym ist in dem Mittel vorteilhafterweise jeweils in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein enthalten. Zunehmend bevorzugt ist jedes weitere Enzym in einer Menge von 1×10^{-7} –3 Gew.-%, von 0,0001–1 Gew.-%, von 0,00005–0,5 Gew.-%, von 0,0001 bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, bezogen auf aktives Protein. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration kann diesbezüglich in fachüblicher Art und Weise erfolgen, bei Hydrolasen beispielsweise über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors und Bestimmung der Restaktivität (vgl. beispielsweise M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890–5913; die genannte Referenz betrifft Proteasen, wobei das Prinzip der Titration der aktiven Zentren auf andere Hydrolasen übertragbar ist). Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen

gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Mittelzusammensetzung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig.

[0071] Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind beispielsweise die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Amylasen sind offenbart in den internationalen Offenlegungsschriften WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird. Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind ferner vorzugsweise α -Amylasen.

[0072] Beispiele für erfindungsgemäß konfektionierbare Lipasen oder Cutinasen, die insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten sind, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen, sind die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, Lipo-Prime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0073] Weiterhin können Cellulasen enthalten sein, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositions-wirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines „stone washed“-Effekts.

[0074] Erfindungsgemäß konfektionierbare Cellulasen (Endoglucanasen, EG) umfassen beispielsweise die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus sp. CBS 670.93* und *CBS 669.93*, wobei die aus *Bacillus sp. CBS 670.93* von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge®Neutra.

[0075] Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenle-

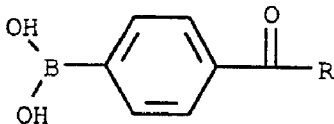
gungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albobymyces*, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei*, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

[0076] Ferner können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden, insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanreicherungen. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, Xylanasen, Pullulasen, Pektin-spaltende Enzyme und β -Glucanasen. Die aus *Bacillus subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

[0077] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway® von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite® von dem Unternehmen Genencor vertrieben werden. Zu den Pektin-spaltenden Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, Endo-Polygalacturonase, Poly- α -1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4- α -Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-D-Galacturonase, Exo-poly- α -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder Exopolygalacturanosidase. Beispiele für diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von dem Unternehmen AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0078] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H₂O₂-Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten sein. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse wird auf die Anmeldungen WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 sowie WO 2004/058961 A1 verwiesen. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung WO 2005/124012.

[0079] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure, Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel. Beispielsweise kann ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



als Enzymstabilisator eingesetzt werden, in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C1-C6 Alkyl-, eine substituierte C1-C6 Alkyl-, eine C1-C6 Alkenyl oder eine substituierte C1-C6 Alkenyl-Gruppe steht, vorzugsweise 4-Formyl-phenyl-boronsäure (4-FPBA).

[0080] Ferner ist oder umfasst ein derartiger Enzymstabilisator ein Polyol, insbesondere Glycerin, 1,2-Ethylenglykol oder Propylenglykol, ein Antioxidans, Glycerinsäure, Lactat oder ein Lactatderivat. Ferner kann es sich um eine oder mehrere derjenigen enzymstabilisierenden Verbindungen handeln, die in den internationalen Patentanmeldungen WO 07/113241 A1 und WO 02/008398 A1 offenbart sind.

[0081] Der Enzymstabilisator liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 0,000001 bis 10 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,00001 bis 5 Gew.-%, von 0,0001 bis 2,5 Gew.-%, von 0,001 bis 2 Gew.-%, von 0,01 bis 1,5 Gew.-% und von 0,1 bis 1 Gew.-% in dem Mittel vor.

[0082] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0083] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Wirkstoffen eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-O-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht oder das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 g/mol bis 100000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 50000 g/mol. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 g/mol bis 6000 g/mol.

[0084] Gewünschtenfalls können diese wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoessäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocar-

bonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 g/mol bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet.

[0085] Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff „wasserlöslich“ eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0086] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0087] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) × (34 bis 40 mm), insbesondere von 26 × 36 mm oder von 24 × 38 mm auf.

[0088] Flüssige oder pastöse erfindungsgemäße Mittel in Form von übliche Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0089] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung ist ein erfindungsgemäßes Mittel von einer wasserlöslichen Folie umschlossen. Vorzugsweise umfasst die Folie einen Polyvinylalkohol (PVA) oder besteht aus Polyvinylalkohol (PVA).

[0090] Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere von protease-sensitiven Anschmutzungen, auf Textilien oder harten Oberflächen, d.h. zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen, dar. Denn erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere auf Grund der enthaltenen Kombination von Protease, Polymer und Komplexbildner, vorteilhaft dazu verwendet werden, um von Textilien oder von harten Oberflächen entsprechende Verunreinigungen zu beseitigen. Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes stellen beispielsweise die Handwäsche, die manuelle Entfernung von Flecken von Textilien oder von harten Oberflächen oder die Verwendung im Zusammenhang mit einem maschinellen Verfahren dar. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehende erfindungsgemäße Verwendung gilt.

[0091] Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder von harten Oberflächen dar, wobei in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel angewendet wird.

[0092] Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren aufgrund ihrer präziseren Steuerbarkeit, was beispielsweise die eingesetzten Mengen und Einwirkzeiten angeht, 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 bzw. 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 erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren gilt.

[0093] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Protease in der Waschflotte in einer Konzentration von 1×10^{-10} -0,2 Gew.-%, von 0,000001-0,12 Gew.-%, von 0,000005-0,04 Gew.-%, von 0,00001 bis 0,03 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,00005 bis 0,02 Gew.-% vorliegt, wobei die Angaben auf Aktivprotein in der Waschflotte bezogen sind. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur zwischen 10°C und 60°C, bevorzugt zwischen 20°C und 50°C und besonders bevorzugt zwischen 30°C und 50°C durchgeführt wird.

Beispiel 1: Synergistisches Zusammenwirken von Polymer und Komplexbildner hinsichtlich der proteolytischen Reinigungsleistung eines erfindungsgemäßen Waschmittels

[0094] Im Folgenden sind erfindungsgemäße flüssige Waschmittel A bis H gezeigt (alle Angaben in Gew.-%):

	A	B	C	D	E	F	G	H
C9-13-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	9	10	12	7	5	15	15	9
C12-18-Fettalkohol mit 7 EO	8	9	12	7	5	6	11	10
C12-14-Fettalkoholsulfonat mit 2EO				7	10	2	2	5
C12-18-Fettsäure, Na-Salz	4	3	4	3	4	0	4	7
Zitronensäure	2	3	3	2	2	2	2	3
Natriumhydroxid, 50 %	3	3	2	3	3	3	3	4
Borsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Enzyme (Amylase, Protease, Cellulase)	+	+	+	+	+	+	+	+
Parfüm	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1
Propandiol						5	5	
Ethanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5
PVA/Maleinsäure-Copolymer	0,1		0,1					
Optischer Aufheller		0,1		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Opacifier	0,2							
Phosphonsäure, Na-Salz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
erfindungsgemäße Wirkstoffe	wie nachstehend angegeben							
Wasser	ad 100%							

[0095] Als Basisrezeptur diene Rezeptur A. Diese wurde mit 1,5 Gew.-% eines komplexbildenden Phosponats (DTPMP) sowie mit 1,5 Gew.-% oder 3 Gew.-% eines der folgenden Polymere versetzt:

Acusol 445N (Poly(Acrylsäure), Natriumsalz; MW 4500g/mol; Dow Chemical)

Sokalan CP10 (Modifizierte Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 4000 g/mol; BASF)

Sokalan CP 42 (Modifiziertes Polycarboxylat; BASF)

Sokalan CP 12S (Poly(Maleinsäure-co-Acrylsäure), Natriumsalz; MW 3000 g/mol; BASF)

Sokalan PA 15 (Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 1200 g/mol; BASF)

Sokalan CP9 (Poly(Maleinsäure-co-Olefin), Natriumsalz; MW = 12000 g/mol; BASF)

Polymer 3 (Poly(Acrylsäure-co-n-Butylacrylat); MW 6800 g/mol; Acrylsäure/n-Butylacrylat 88/12 Molprozent)

[0096] Als protease-sensitive Anschmutzung diente die Standardanschmutzung „Blut auf Baumwolle“ Produkt Nr. 111, erhältlich von der Firma Eidgenössische Material- und Prüfanstalt (EMPA) Testmaterialien AG, St. Gallen, Schweiz. Als Protease diente eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2 mit der Aminosäuresubstitution Y217L in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 2. Die Waschtemperatur betrug 20°C und 40°C, die Dosierung des Waschmittels betrug 75ml Waschmittel pro 17l Wasser, die Wasserhärte betrug 2.5 mmol/l Ca:Mg 3:1, und die Waschdauer 60 Minuten. Jeder Ansatz wurde 6-fach bestimmt.

[0097] Nach dem Waschen wurde der Weißheitsgrad der gewaschenen Textilien gemessen. Die Messung erfolgte an einem Spektrometer Minolta CR200-1 (Lichtart D65, 10°). Das Gerät wurde zuvor mit einem mitgelieferten Weißstandard kalibriert. Die erhaltenen Ergebnisse sind die Differenz der für ein erfindungsgemäßes Waschmittel erhaltenen Remissionseinheiten und der für die Basisrezeptur erhaltenen Remissionseinheiten (ΔREM = Remissionseinheiten Rezeptur A mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen – Remissionseinheiten Rezeptur A). Positive Werte zeigen folglich einen verbesserten Weißheitsgrad und folglich eine verbesserte proteolytische Reinigungsleistung an. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Waschergebnisse mit einem flüssigen Waschmittel bei 40°C und 20°C

	Spalte a	Spalte b	Spalte c	Spalte d
40°C	1,5% Polymer	3% Polymer	1,5% DTPMP + 1,5% Polymer	Synergismus
Sokalan CP10	2,6	11,2	10,2	5,1
Sokalan CP42	2,0	5,7	8,2	3,7
Sokalan PA15	2,6	7,0	8,3	3,1
Sokalan CP 12 S	6,1	10,5	12,9	4,3
Sokalan CP9	2,3	3,7	7,2	2,3
Polymer 3	3,4	10,6	11,6	5,7
1,5% DTPMP ohne Polymer: 2,6				
20°C	1,5% Polymer	3% Polymer	1,5% DTPMP + 1,5% Polymer	Synergismus
Sokalan CP10	3,3	8,7	8,4	2,2
Sokalan CP42	2,4	6,0	7,0	1,8
Sokalan PA15	3,3	6,7	8,2	2,0
Sokalan CP 12 S	6,2	9,0	8,6	-0,4
Sokalan CP9	-0,5	1,0	4,7	2,3
Polymer 3	3,8	8,4	9,5	2,9
1,5% DTPMP ohne Polymer: 2,9				

[0098] Es wird deutlich, dass die erfindungsgemäße Kombination von Polymer und Komplexbildner eine synergistische proteolytische Reinigungsleistung bewirkt. Die Berechnung des Synergismus erfolgte gemäß folgender Formel: Effekt [Spalte c] – (Effekt [nur Komplexbildner] + Effekt [Spalte a]). Die erhaltene Verstärkung der Proteaseleistung ist dabei mindestens vergleichbar mit der Verstärkung der Proteaseleistung, die durch eine wesentlich höhere Polymerkonzentration erreicht wird.

Beispiel 2: Verbesserte Stabilität erfindungsgemäßer Waschmittel

[0099] Die Stabilität erfindungsgemäßer Waschmittel wurde ermittelt. Als Basisrezeptur diente wiederum Rezeptur A. Diese wurde wie in Beispiel 1 mit 1,5 Gew.-% eines komplexbildenden Phosponats (DTPMP) sowie mit 1,5 Gew.-% oder 3 Gew.-% eines der folgenden Polymere versetzt: Acusol 445N (Polyacrylsäure, Natriumsalz; MW 4500g/mol; Dow Chemical) Sokalan CP 42 (Modifiziertes Polycarboxylat; BASF) Polymer 3 (Poly (Acrylsäure-co-n-Butylacrylat); MW 6800 g/mol; Acrylsäure/n-Butylacrylat 88/12 Molprozent)

[0100] Nach Lagerung von einer Woche bei Raumtemperatur wurde die Stabilität auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet, wobei 10 eine Phasentrennung und 1 eine stabile Formulierung bedeutet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

	3% Polymer	1,5% Polymer + 1,5% DTPMP
Acusol 445N	10	7
Sokalan CP 42	10	8
Polymer 3	6	2

[0101] Es wird deutlich, dass durch die Verwendung von Polymer und Komplexbildner eine Stabilitätsverbesserung im Vergleich zur Verwendung höherer Mengen Polymer vorliegt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2010/020475 [0003]
- WO 2010/020476 [0003]
- WO 92/21760 [0034]
- WO 00/60060 A [0058, 0071]
- WO 03/002711 [0058, 0071]
- WO 03/054177 [0058, 0071]
- WO 07/079938 [0058, 0071]
- WO 98/12307 A [0075]
- WO 97/14804 A [0075]
- EP 1305432 [0075, 0075]
- EP 1240525 [0075]
- WO 1992006165 A [0075]
- WO 96/29397 [0075]
- WO 02099091 A [0075]
- WO 98/45398 A1 [0078]
- WO 2005/056782 A2 [0078]
- WO 2004/058961 A1 [0078]
- WO 2005/124012 [0078]
- WO 07/113241 A1 [0080]
- WO 02/008398 A1 [0080]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Siezen et al. (Protein Engng. 4 (1991) 719–737 und Protein Science 6 (1997) 501–523) [0002]
- 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 [0053]
- 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 [0053]
- Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497–3500 [0053]
- T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205–217 [0053])
- A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751–766 [0055]
- M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890–5913 [0055]
- M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890–5913 [0070]

Patentansprüche

1. Proteasehaltiges Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend ein Polymer und einen Komplexbildner, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-% und der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in dem Mittel vorliegt, wobei der Komplexbildner ein Phosphonat ist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner ein Phosphonat ist, welches in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-% in dem Mittel vorliegt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 50% der Monomere des Polymers jeweils mindestens eine Acrylsäure, modifizierte Acrylsäure oder ein Carboxylat umfassen.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polymer zu Phosphonat 3 zu 1 bis 1 zu 3 ist.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner ein Phosphonat ist, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 - a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
 - b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
 - c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
 - d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
 - e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
 - f) Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
 - g) Nitritotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen weiteren Komplexbildner, vorzugsweise Citrat, umfasst, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist oder zu der in SEQ ID NO. 2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Protease in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein, enthalten ist.
9. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Entfernung von protease-sensitiven Verschmutzungen auf Textilien oder harten 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 bis 8 angewendet wird.
11. Verfahren zur Steigerung der Reinigungsleistung eines proteasehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass dem Mittel ein Polymer und ein Komplexbildner derart zugesetzt werden, dass das Polymer in einer Menge von 0,25 bis 2 Gew.-% und der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% in dem Mittel vorliegt, wobei der Komplexbildner ein Phosphonat ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen