

(19)



(11)

EP 3 143 115 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.02.2020 Patentblatt 2020/08

(51) Int Cl.:
C11D 3/386 ^(2006.01) **C11D 3/39** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15720976.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/059766

(22) Anmeldetag: **05.05.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/173055 (19.11.2015 Gazette 2015/46)

(54) WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT ERHÖHTER BLEICHLEISTUNG

WASHING AND CLEANING AGENT WITH ENHANCED BLEACHING PERFORMANCE

AGENT DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE AVEC DES PERFORMANCES DE BLANCHIMENT AMÉLIORÉ

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

(30) Priorität: **15.05.2014 DE 102014209241**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.2017 Patentblatt 2017/12

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA 40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **HÄTZELT, André 40591 Düsseldorf (DE)**
• **O'CONNELL, Timothy 40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2009/124855 WO-A1-2012/080088
WO-A1-2012/159944 WO-A1-2012/171980
DE-A1-102012 200 333

EP 3 143 115 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer bestimmten Protease zur Verstärkung der Bleichleistung von bestimmten Acylhydrazonen, beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberfläche, und Wasch- und Reinigungsmittel, welche eine derartige Protease und derartiges Acylhydrazon enthalten.

[0002] Herkömmliche Bleichmittel auf Basis von Aktivsauerstoff, auch in Gegenwart stöchiometrischer Aktivatoren (wie zum Beispiel TAED, NOBS, DECOBS, DOBA) zeigen eine gute Leistung bei Anwendungstemperaturen von 40°C und darüber. Bei niedrigen Temperaturen ist die Bleichleistung jedoch eingeschränkt.

[0003] Eine Erhöhung der Bleichleistung durch Erhöhung der Bleichmittelmenge oder den Einsatz besonders wirksamer Bleichmittel führt häufig zu einer Verminderung der Leistung der eingesetzten Enzyme wie beispielsweise Protease und Lipase, was dann insbesondere zu einer reduzierten Entfernung von protein- und fetthaltigen Anschmutzungen führt.

[0004] Aus den internationalen Patentanmeldungen WO 2009/124855 A1, WO 2012/159944 und WO 2012/080088 A1 und der deutschen Patentanmeldung DE 10 2012 200 333 A1 ist die bleichverstärkende Wirkung von Acylhydrazonen bekannt. WO2012/171980 offenbart Geschirrspülmittel mit Bleichkatalysator und Protease.

[0005] Überraschendweise wurde gefunden, dass durch die Anwesenheit bestimmter Proteasen die Bleichleistung derartiger Acylhydrazone noch verstärkt wird.

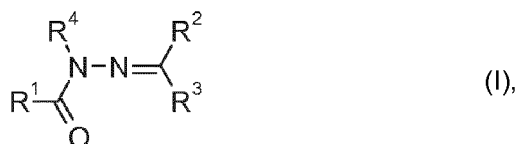
[0006] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Protease, ausgewählt aus

a) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position 193 die Aminosäure V und/oder an der Position 211 die Aminosäure L aufweist,

b) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an der Position 9 die Aminosäure R und/oder an der Position 15 die Aminosäure T und/oder an der Position 66 die Aminosäure A und/oder an der Position 212 die Aminosäure D und/oder an der Position 239 die Aminosäure R aufweist, und

c) deren Mischungen,

zur Verstärkung der Bleichleistung von Acylhydrazonen der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

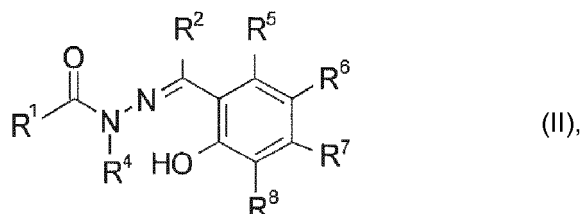
R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, beim Waschen von Textilien oder der Reinigung harter Oberflächen in Gegenwart persauerstoffhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0007] Die Acylhydrazone können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen; wenn R² Wasserstoff ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer ihrer tautomeren Formen oder als Mischung aus diesen vorliegen.

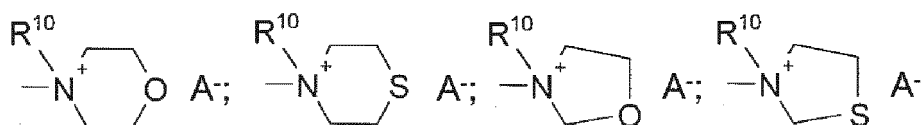
[0008] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R² vorzugsweise Wasserstoff. R¹ und/oder R³ ist vorzugsweise eine mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierte Methyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe. R⁴ ist vorzugsweise Wasserstoff. Als elektronenziehende Gruppe kommt vorzugsweise eine Ammoniumgruppe in Frage, die gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen trägt oder unter Einschluss des eine Alkylgruppe tragenden N-Atoms als

gegebenenfalls weitere Heteroatome tragende Heterocyaloalkylgruppe ausgebildet ist.

[0009] Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) gehören solche der allgemeinen Formel (II),



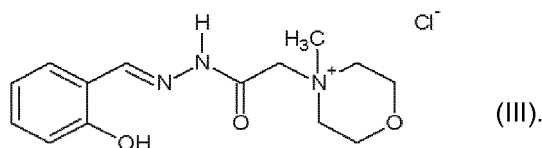
in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthylaminogruppen, oder R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

[0010] Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

[0011] Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazon der Formel (III),



[0012] Proteasen sind Enzyme, welche die Hydrolyse von Amidbindungen in Protein-Substraten, katalysieren. Die erfindungsgemäß eingesetzte Protease weist in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position 193 vorzugsweise die Aminosäure V und an der Position 211 vorzugsweise die Aminosäure L auf, oder sie weist in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an der Position 9 die Aminosäure R, an der Position 15 die Aminosäure T, an der Position 66 die Aminosäure A, an der Position 212 die Aminosäure D und/oder an der Position 239 die Aminosäure R auf, wobei auch mehrere, zum Beispiel 2, 3, 4 oder 5, derartige Proteasen eingesetzt werden können. Zusätzlich zu den oben unter a) und b) genannten Proteasen können auch solche vom Subtilisin-Typ eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrie-

ben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase® und Kannase® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Biotouch® ROC 250 L von der Firma AB-Enzymes, Darmstadt, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, das unter dem Handelsnamen Biogent® 900 G von der Firma Ishaan Bio Private Limited, Ahmedabad, Indien, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*, die offenbart sind in den internationalen Patentanmeldungen WO2008/086916 und WO2007/131656. Der erfindungsgemäße Effekt der Steigerung der Bleichleistung wird nicht beobachtet beim Einsatz der Protease gemäß SEQ ID NO: 4.

[0013] 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. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chenna 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 beziehungsweise Algorithmen basieren. In der vorliegenden Patentanmeldung wurden alle Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern erstellt, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert.

[0014] 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.

[0015] Der auf aktives Protein bezogene Gewichtsanteil der Protease am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,005 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2 Gew.-%. 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).

[0016] Die reinigungsaktiven Effekte der Protease bleiben in Gegenwart des gleichzeitig anwesenden Acylhydrazons erhalten. Die reinigungsaktiven Effekte des Acylhydrazons werden jedoch in Gegenwart gleichzeitig anwesender Protease verstärkt, wenn man die Protease unter den oben genannten Enzymen auswählt. Der kombinierte Einsatz von derartiger Protease und Acylhydrazon resultiert außerdem in einer größeren Anzahl verbessert entfernter Anschmutzungen als die Summe verbessert entfernter Anschmutzungen bei Einsatz der einzelnen der beiden Wirkstoffe, insbesondere bei niedrigen Waschttemperaturen von zum Beispiel 40 °C und darunter, und schon bei Raumtemperatur.

[0017] Die Leistung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von

Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt solchen ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; gewünschtenfalls kann das Acylhydrazon auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Ein bleichverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H_2O , NH_3 , CH_3OH , Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C_{2-18} -Carboxylat, ein C_{1-18} -Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen.

[0018] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in wässriger Flotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen zum Einsatz kommt, $0,5 \mu\text{mol/l}$ bis $500 \mu\text{mol/l}$, insbesondere $5 \mu\text{mol/l}$ bis $100 \mu\text{mol/l}$ beträgt. Obengenannte komplexbildende Metallionen werden vorzugsweise nicht absichtlich hinzugefügt, sie können aber aus möglichen Quellen für derartige Metallionen, zu denen insbesondere das Leitungswasser, die Waschmaschine selbst, Anhaftungen an Textilien und Anschmutzungen auf den Textilien zu rechnen sind, anwesend sein. Gegebenenfalls kommen auch unabsichtlich mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen eingeschleppte Metallionen in Frage. Bevorzugte Persauerstoffkonzentrationen (berechnet als H_2O_2) in der Flotte liegen im Bereich von $0,001 \text{ g/l}$ bis 10 g/l , insbesondere von $0,1 \text{ g/l}$ bis 1 g/l und besonders bevorzugt von $0,2 \text{ g/l}$ bis $0,5 \text{ g/l}$. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 95°C , insbesondere 20°C bis 40°C und besonders bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 30°C durchgeführt. Die Wasserhärte des zur Zubereitung der wässrigen Flotte zum Einsatz kommenden Wassers liegt vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 21°dH , insbesondere 0°dH bis 3°dH . In der Waschflotte liegt die Wasserhärte vorzugsweise im Bereich von 0°dH bis 16°dH , insbesondere 0°dH bis 3°dH , was beispielsweise durch den Einsatz üblicher Buildermaterialien oder Wasserenthärter erreicht werden kann. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

[0019] Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise derart, dass man eine Persauerstoffverbindung und ein Waschmittel, welches ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I) und oben genannte Protease enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein verunreinigtes Textil einwirken lässt. Die erfindungsgemäße Verwendung kann besonders einfach durch den Einsatz eines Waschmittels, das Persauerstoffverbindung, die genannte Protease und eine Verbindung der Formel (I) oder gewünschtenfalls einen durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysator enthält, bei der Wäsche Reinigungsbedürftiger Textilien realisiert werden. Alternativ kann die Persauerstoffverbindung und/oder die Verbindung der Formel (I) und/oder ein aus dieser zugänglicher Komplex und/oder die Protease auch separat zu einer Waschflotte, welche ein Waschmittel ohne den jeweils genannten Inhaltsstoff aufweist, zugesetzt werden. Analoges gilt für Reinigungsmittel für harte Oberflächen bei der erfindungsgemäßen Verwendung beispielsweise im Rahmen eines Geschirrspülverfahrens.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel, eine Verbindung der Formel (I) und eine Protease, ausgewählt aus a) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position 193 die Aminosäure V und/oder an der Position 211 die Aminosäure L aufweist,

b) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an der Position 9 die Aminosäure R und/oder an der Position 15 die Aminosäure T und/oder an der Position 66 die Aminosäure A und/oder an der Position 212 die Aminosäure D und/oder an der Position 239 die Aminosäure R aufweist, und

c) deren Mischungen. Im Rahmen der Verwendung bevorzugte Ausführungsformen gelten auch für die Kategorie der Wasch- oder Reinigungsmittel; insbesondere kann die Verbindung der Formel (I) auch in der Form eines durch Komplexbildung mit einem genannten Übergangsmetallion aus dieser zugänglichen Bleichkatalysators in dem Mittel enthalten sein.

[0021] Als weitere Enzyme einsetzbar sind beispielsweise Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0022] Die erfindungsgemäßen Mittel können auch Cellulasen oder Hemicellulasen wie Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen oder β -Glucanasen enthalten.

[0023] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können gewünschtenfalls Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0024] Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als weiteres Enzym mindestens eine Amylase. 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 bevorzugte Amylasen sind 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.

[0025] Beispielhafte Amylasen sind 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® oder 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.

[0026] Zusammenfassend sind bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass als weiteres Enzym mindestens ein Enzym aus der Gruppe der Amylasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Mannanasen, Tannasen, Xylanasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, β -Glucosidasen, Pektinasen, Carrageenasen, Perhydrolasen, Oxidasen, Oxidoreduktasen oder eine Lipase, sowie deren Gemische, vorzugsweise aus der Gruppe der Amylasen eingesetzt wird. Der auf aktives Protein bezogene Gewichtsanteil der weiteren Enzyme am Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,0005 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,002 bis 0,2 Gew.-%.

[0027] Vorzugsweise ist in Wasch- oder Reinigungsmitteln 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,03 Gew.-% bis 0,09 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthalten. Insbesondere wenn eine Verbindung der Formel (I) enthalten ist, ist bevorzugt, dass das Mittel zusätzlich ein Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Salz und/oder einen Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-Komplex ohne einen Liganden, welcher einer Verbindung gemäß Formel (I) entspricht, enthält. Dann liegt das Molverhältnis des genannten Übergangsmetalls oder der Summe der genannten Übergangsmetalle zu der Verbindung gemäß Formel (I) vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 2:1, insbesondere 0,01:1 bis 1:1. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Mittel sind in diesen 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% an bleichverstärkendem Komplex, der einen Liganden gemäß Formel (I) aufweist, enthalten. Bevorzugtes Übergangsmetall ist Mn.

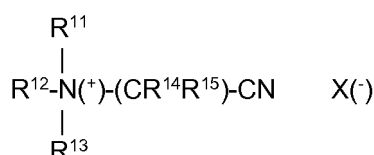
[0028] Als in den Mitteln enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapräonsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Di-

peroxododecandisäure, andere Peroxo-Säuren oder peroxosaure Salze, wie Alkalipersulfate oder -peroxodisulfate oder Caroate, oder Diacylperoxide oder Tetraacyldiperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid freisetzen-
 5 dernde Substanzen, wie Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Alkalipersilikate und Harnstoffperhydrat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-%
 10 und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, in den Mitteln vorhanden.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird, insbesondere in Gegenwart von H_2O_2 freisetzender Persauerstoffverbindung, ein üblicher Bleichaktivator zusammen mit dem Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I), der allgemeinen Formel (II) und insbesondere der Formel (III) eingesetzt. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.
 15 Vorzugsweise werden unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure ausbildende Verbindung und Acylhydrazon in Molverhältnissen im Bereich von 4:1 bis 100:1, insbesondere von 25:1 bis 50:1 eingesetzt.

[0030] Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0031] Zusätzlich oder alternativ zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quartärem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^{11} für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander eine voranstehend für R^{11} , R^{12} oder R^{13} angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^{12} und R^{13} , auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäuremethylester-sulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine können eingesetzt werden.

[0032] Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise 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 Trialkylammoniumacetatnitril besonders bevorzugt ist.

[0033] Zusätzlich zu der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination können auch übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan und dessen substituierte Derivate wie 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Triazacyclododecan und dessen substituierte Derivate wie 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan und dessen substituierte Derivate wie 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, 1,5,8,12-Tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan und dessen substituierte Derivate wie 5,12-Diethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)₂(μ -O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan(III)-chlorid, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH₃)₅Co-O-O-Co(NH₃)₅]Cl₄.

[0034] Persauerstoffverbindungen enthaltende Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus Protease und Verbindung gemäß Formel (I) sowie gegebenenfalls den genannten Bleichaktivatoren und -katalysatoren im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, weitere Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Auffeller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe, enthalten.

[0035] Ein Mittel kann zur weiteren Verstärkung der Desinfektionswirkung, beispielsweise gegenüber speziellen Keimen, zusätzlich übliche antimikrobielle Wirkstoffe, wie beispielsweise Alkohole, Aldehyde, Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole und Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, an organische Gerüste gebundene O-Acetate und O-Formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, Amine, quaternäre Ammoniumverbindungen, Guanidine, amphotere Verbindungen, Chinoline, Benzimidazole, IPBC, Dithiocarbamate, Metalle und Metallverbindungen, wie zum Beispiel Silber und Silbersalze, Halogene, wie zum Beispiel Chlor, Iod und deren

Verbindungen, weitere Oxidationsmittel sowie anorganische Stickstoffverbindungen, enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten; in bevorzugter Ausgestaltung sind sie jedoch frei von solchen zusätzlichen Desinfektionswirkstoffen.

[0036] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0037] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0038] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten,

[0039] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-di-bernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%

Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0040] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0041] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0042] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0043] Als in den Waschmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0044] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in den Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0045] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-

disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methyaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern oder Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

[0046] Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwaxse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0047] Die Mittel können Wasser als Lösungsmittel enthalten. Zu den in den Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0048] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0049] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0050] Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0051] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0052] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Beispiele

[0053] Ein proteasefreies und Acylhydrazon-haltiges pulverförmiges Waschmittel V1, die ansonsten mit V1 identischen Protease-haltigen und acylhydrazonfreien Waschmittel V2, V3, V4 und V5 und die Protease- und Acylhydrazon-haltigen Waschmittel E1 und E2 mit den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen (Inhaltsstoffe in Gew.-%) wurden bei 20 °C in Waschversuchen bei einer Dosierung von 67,5 g pro 17 l Wasser in einer Miele® W1935 Waschmaschine getestet. Zum Vergleich kamen Mittel V6 und V7 zum Einsatz, die andere Proteasen enthielten und ansonsten in ihrer Zusammensetzung den Mitteln E1 und E2 entsprachen. Die Proteasen wurden in den Mitteln jeweils aktivitätsgleich eingesetzt.

EP 3 143 115 B1

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen

Inhaltsstoff	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	V6	V7
LAS - Na	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Na-C _{12/18} -Alkylsulfat	3	3	3	3	3	3	3	3	3
FA 7 EO	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Na-C _{16/18} -Seife	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HEDP-Na ₄	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Polyacrylat	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Zeolith A	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Na-Carboxymethylcellulose	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Natriumpercarbonat	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TAED	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Acylhydrazon ¹⁾	0,1	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
Enzyme ²⁾	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Protease I ³⁾	-	2	-	-	-	2	-	-	-
Protease II ⁴⁾	-	-	2	-	-	-	2	-	-
Protease III ⁵⁾	-	-	-	2	-	-	-	2	-
Protease IV ⁶⁾	-	-	-	-	2	-	-	-	2
Natriumsulfat, Wasser	auf 100								
1) Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylen)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methylchlorid									
2) Lipase/Amylase/Cellulase-Granulat									
3) Granulat mit Protease BLAP X wie beschrieben in Abschnitt [0045] der EP 2 395 071 A1									
4) Granulat mit einer Protease gemäß SEQ ID NO: 3									
5) Granulat mit Protease BLAP R wie beschrieben in Abschnitt [0045] der EP 2 395 071 A1									
6) Granulat mit einer Protease gemäß SEQ ID NO: 4									

[0054] Neben sauberer Füllwäsche kamen standardisierte Anschmutzungen von Tee auf Baumwolle (A1), schwarzem Johannisbeersaft auf Baumwolle (A2) und Heidelbeersaft auf Baumwolle (A3) zum Einsatz.

[0055] Es ergaben sich nach Trocknen folgende Werte für die Unterschiede der Weißgrade (dY-Wert) im Vergleich der acylhydrazonfreien Mittel mit den entsprechenden acylhydrazonhaltigen Mitteln

Tabelle 2: Waschleistungsunterschiede

Anschmutzung	Y(E1) - Y(V2)	Y (E2) - Y(V3)	Y(V6) - Y(V4)	Y(V7) - Y(V5)
A1	2,0	1,5	1,0	1,1
A2	1,2	1,0	0,0	0,6
A3	1,1	0,6	0,4	0,1

SEQUENCE LISTING

[0056]

<110> Henkel AG & Co. KGaA

<120> Wasch- und Reinigungsmittel mit erhöhter Bleichleistung

EP 3 143 115 B1

<130> PT032614_PCT

<150> DE102014209241.8

<151> 2014-05-15

<160> 4

<170> PatentIn version 3.5

<210> 1

<211> 269

<212> PRT

<213> Bacillus lentus

<400> 1

Ala Gln Thr Ile Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80

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

Asp Gly Arg Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110

Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140

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

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln

EP 3 143 115 B1

165

170

175

5

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190

10

Met Ala Pro Gly Val Asn Ile Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

15

Ala Ser Asp Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

20

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

25

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265

<210> 2

<211> 269

<212> PRT

<213> artificial

30

<220>

<223> Subtilisin 309

35

<400> 2

40

45

50

55

EP 3 143 115 B1

	Ala	Gln	Ser	Val	Pro	Trp	Gly	Ile	Ser	Arg	Val	Gln	Ala	Pro	Ala	Ala	
	1				5					10					15		
5	His	Asn	Arg	Gly	Leu	Thr	Gly	Ser	Gly	Val	Lys	Val	Ala	Val	Leu	Asp	
				20					25					30			
	Thr	Gly	Ile	Ser	Thr	His	Pro	Asp	Leu	Asn	Ile	Arg	Gly	Gly	Ala	Ser	
10				35				40					45				
	Phe	Val	Pro	Gly	Glu	Pro	Ser	Thr	Gln	Asp	Gly	Asn	Gly	His	Gly	Thr	
		50					55					60					
15	His	Val	Ala	Gly	Thr	Ile	Ala	Ala	Leu	Asn	Asn	Ser	Ile	Gly	Val	Leu	
	65					70					75					80	
	Gly	Val	Ala	Pro	Ser	Ala	Glu	Leu	Tyr	Ala	Val	Lys	Val	Leu	Gly	Ala	
20					85					90					95		
	Ser	Gly	Ser	Gly	Ser	Val	Ser	Ser	Ile	Ala	Gln	Gly	Leu	Glu	Trp	Ala	
25				100					105					110			
30																	
35																	
40																	
45																	
50																	
55																	

EP 3 143 115 B1

	Gly	Asn	Asn	Gly	Met	His	Val	Ala	Asn	Leu	Ser	Leu	Gly	Ser	Pro	Ser	
			115					120					125				
5	Pro	Ser	Ala	Thr	Leu	Glu	Gln	Ala	Val	Asn	Ser	Ala	Thr	Ser	Arg	Gly	
		130					135					140					
10	Val	Leu	Val	Val	Ala	Ala	Ser	Gly	Asn	Ser	Gly	Ala	Gly	Ser	Ile	Ser	
	145					150					155					160	
15	Tyr	Pro	Ala	Arg	Tyr	Ala	Asn	Ala	Met	Ala	Val	Gly	Ala	Thr	Asp	Gln	
					165					170					175		
20	Asn	Asn	Asn	Arg	Ala	Ser	Phe	Ser	Gln	Tyr	Gly	Ala	Gly	Leu	Asp	Ile	
				180					185					190			
25	Val	Ala	Pro	Gly	Val	Asn	Val	Gln	Ser	Thr	Tyr	Pro	Gly	Ser	Thr	Tyr	
			195					200					205				
30	Ala	Ser	Leu	Asn	Gly	Thr	Ser	Met	Ala	Thr	Pro	His	Val	Ala	Gly	Ala	
	210						215					220					
35	Ala	Ala	Leu	Val	Lys	Gln	Lys	Asn	Pro	Ser	Trp	Ser	Asn	Val	Gln	Ile	
	225					230					235					240	
40	Arg	Asn	His	Leu	Lys	Asn	Thr	Ala	Thr	Ser	Leu	Gly	Ser	Thr	Asn	Leu	
					245					250					255		
45	Tyr	Gly	Ser	Gly	Leu	Val	Asn	Ala	Glu	Ala	Ala	Thr	Arg				
				260					265								
50	<210> 3																
	<211> 269																
	<212> PRT																
	<213> artificial																
55	<220>																
	<223> Subtilisin 309 mutant																
	<400> 3																
60	Ala	Gln	Ser	Val	Pro	Trp	Gly	Ile	Arg	Arg	Val	Gln	Ala	Pro	Thr	Ala	
	1				5					10					15		
65	His	Asn	Arg	Gly	Leu	Thr	Gly	Ser	Gly	Val	Lys	Val	Ala	Val	Leu	Asp	
				20					25					30			
70	Thr	Gly	Ile	Ser	Thr	His	Pro	Asp	Leu	Asn	Ile	Arg	Gly	Gly	Ala	Ser	
			35					40					45				

EP 3 143 115 B1

	Phe	Val	Pro	Gly	Glu	Pro	Ser	Thr	Gln	Asp	Gly	Asn	Gly	His	Gly	Thr	
	50						55					60					
5	His	Ala	Ala	Gly	Thr	Ile	Ala	Ala	Leu	Asn	Asn	Ser	Ile	Gly	Val	Leu	
	65					70					75					80	
10	Gly	Val	Ala	Pro	Ser	Ala	Glu	Leu	Tyr	Ala	Val	Lys	Val	Leu	Gly	Ala	
					85					90					95		
15	Ser	Gly	Ser	Gly	Ser	Val	Ser	Ser	Ile	Ala	Gln	Gly	Leu	Glu	Trp	Ala	
				100					105					110			
20	Gly	Asn	Asn	Gly	Met	His	Val	Ala	Asn	Leu	Ser	Leu	Gly	Ser	Pro	Ser	
			115					120					125				
25	Pro	Ser	Ala	Thr	Leu	Glu	Gln	Ala	Val	Asn	Ser	Ala	Thr	Ser	Arg	Gly	
		130					135					140					
30	Val	Leu	Val	Val	Ala	Ala	Ser	Gly	Asn	Ser	Gly	Ala	Gly	Ser	Ile	Ser	
	145				150						155					160	
35	Tyr	Pro	Ala	Arg	Tyr	Ala	Asn	Ala	Met	Ala	Val	Gly	Ala	Thr	Asp	Gln	
					165					170					175		
40	Asn	Asn	Asn	Arg	Ala	Ser	Phe	Ser	Gln	Tyr	Gly	Ala	Gly	Leu	Asp	Ile	
				180					185					190			
45	Val	Ala	Pro	Gly	Val	Asn	Val	Gln	Ser	Thr	Tyr	Pro	Gly	Ser	Thr	Tyr	
			195					200					205				
50	Ala	Ser	Leu	Asp	Gly	Thr	Ser	Met	Ala	Thr	Pro	His	Val	Ala	Gly	Ala	
	210						215					220					
55	Ala	Ala	Leu	Val	Lys	Gln	Lys	Asn	Pro	Ser	Trp	Ser	Asn	Val	Arg	Ile	
	225					230					235					240	
60	Arg	Asn	His	Leu	Lys	Asn	Thr	Ala	Thr	Ser	Leu	Gly	Ser	Thr	Asn	Leu	
					245					250					255		
65	Tyr	Gly	Ser	Gly	Leu	Val	Asn	Ala	Glu	Ala	Ala	Thr	Arg				
				260					265								

<210> 4

<211> 270

<212> PRT

<213> artificial

<220>

<223> Subtilisin 309 mutant

<400> 4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 3 143 115 B1

	Ala	Gln	Ser	Val	Pro	Trp	Gly	Ile	Ser	Arg	Val	Gln	Ala	Pro	Ala	Ala	
	1				5					10					15		
5	His	Asn	Arg	Gly	Leu	Thr	Gly	Ser	Gly	Val	Lys	Val	Ala	Val	Leu	Asp	
				20				25					30				
10	Thr	Gly	Ile	Ser	Thr	His	Pro	Asp	Leu	Asn	Ile	Arg	Gly	Gly	Ala	Ser	
			35					40					45				
15	Phe	Val	Pro	Gly	Glu	Pro	Ser	Thr	Gln	Asp	Gly	Asn	Gly	His	Gly	Thr	
	50						55					60					
20	His	Val	Ala	Gly	Thr	Ile	Ala	Ala	Leu	Asn	Asn	Ser	Ile	Gly	Val	Leu	
	65					70					75					80	
25	Gly	Val	Ala	Pro	Ser	Ala	Glu	Leu	Tyr	Ala	Val	Lys	Val	Leu	Gly	Ala	
					85					90					95		
30	Ala	Asp	Gly	Ser	Gly	Ser	Val	Ser	Ser	Ile	Ala	Gln	Gly	Leu	Glu	Trp	
				100					105					110			
35	Ala	Gly	Asn	Asn	Gly	Met	His	Val	Ala	Asn	Leu	Ser	Leu	Gly	Ser	Pro	
			115					120					125				
40	Ser	Pro	Ser	Ala	Thr	Leu	Glu	Gln	Ala	Val	Asn	Ser	Ala	Thr	Ser	Arg	
		130					135					140					
45	Gly	Val	Leu	Val	Val	Ala	Ala	Ser	Gly	Asn	Ser	Gly	Ala	Gly	Ser	Ile	
	145					150					155					160	
50	Ser	Tyr	Pro	Ala	Arg	Tyr	Ala	Asn	Ala	Met	Ala	Val	Gly	Ala	Thr	Asp	
					165					170					175		
55	Gln	Asn	Asn	Asn	Arg	Ala	Ser	Phe	Ser	Gln	Tyr	Gly	Ala	Gly	Leu	Asp	
				180					185					190			
60	Ile	Val	Ala	Pro	Gly	Val	Asn	Val	Gln	Ser	Thr	Tyr	Pro	Gly	Ser	Thr	
			195					200					205				
65	Tyr	Ala	Ser	Leu	Asn	Gly	Thr	Ser	Met	Ala	Thr	Pro	His	Val	Ala	Gly	
		210					215					220					
70	Ala	Ala	Ala	Leu	Val	Lys	Gln	Lys	Asn	Pro	Ser	Trp	Ser	Asn	Val	Gln	
	225					230					235					240	

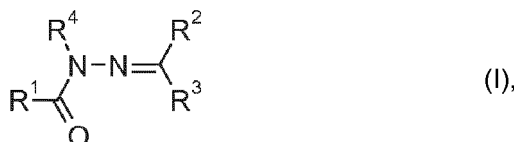
Ile Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn
245 250 255

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

Patentansprüche

1. Verwendung einer Protease, ausgewählt aus

- a) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position 193 die Aminosäure V und/oder an der Position 211 die Aminosäure L aufweist,
b) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an der Position 9 die Aminosäure R und/oder an der Position 15 die Aminosäure T und/oder an der Position 66 die Aminosäure A und/oder an der Position 212 die Aminosäure D und/oder an der Position 239 die Aminosäure R aufweist, und
c) deren Mischungen,
zur Verstärkung der Bleichleistung von Acylhydrazonen der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₃-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe

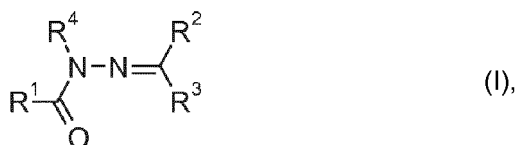
stehen, beim Waschen von Textilien oder der Reinigung harter Oberflächen in Gegenwart persauerstoffhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Verbindung gemäß Formel (I) in wässriger Flotte 0,5 µmol/l bis 500 µmol/l, insbesondere 5 µmol/l bis 100 µmol/l beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Persauerstoffkonzentration (berechnet als H₂O₂) in der Flotte im Bereich von 0,001 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 1 g/l liegt.

4. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein persauerstoffhaltiges Bleichmittel, eine Protease, ausgewählt aus

- a) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1 an der Position 193 die Aminosäure V und/oder an der Position 211 die Aminosäure L aufweist,
b) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an der Position 9 die Aminosäure R und/oder an der Position 15 die Aminosäure T und/oder an der Position 66 die Aminosäure A und/oder an der Position 212 die Aminosäure D und/oder an der Position 239 die Aminosäure

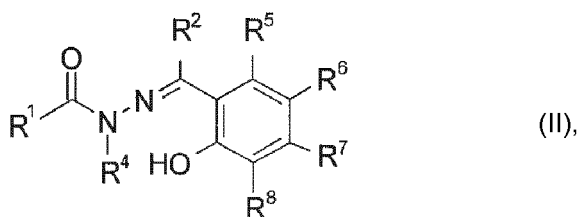
R aufweist, und
c) deren Mischungen,
und eine Verbindung der Formel (I)



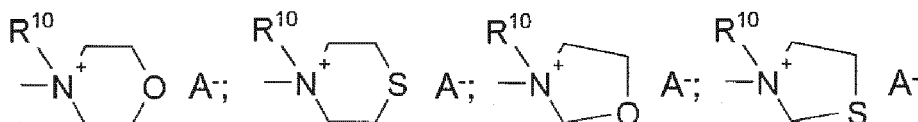
in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₃-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe

stehen.

5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% der Verbindung gemäß Formel (I) enthält.
6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Protease in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf aktives Protein, enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Bleichaktivatoren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der allgemeinen Formel (I) der allgemeinen Formel (II) entspricht,



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-,

C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

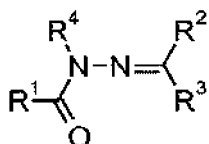
10. Verwendung oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Protease ausgewählt wird aus

- a) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist,
- b) Proteasen umfassend eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zunehmend bevorzugt zu mindestens 75%, 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 99% identisch ist, und
- c) deren Mischungen.

Claims

1. The use of a protease, selected from

- a) proteases comprising an amino acid sequence which is at least 70% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:1 over the entire length thereof and, in the numbering according to SEQ ID NO:1, has the amino acid V at position 193 and/or has the amino acid L at position 211,
- b) proteases comprising an amino acid sequence which is at least 70% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:2 over the entire length thereof and, in the numbering according to SEQ ID NO:2, has the amino acid R at position 9 and/or has the amino acid T at position 15 and/or has the amino acid A at position 66 and/or has the amino acid D at position 212 and/or has the amino acid R at position 239, and
- c) mixtures thereof,
- for enhancing the bleaching performance of acylhydrazones of general formula (I),



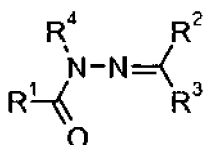
(I)

in which R¹ represents a CF₃ or a C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, phenyl, naphthyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl or C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl group, R² and R³ represent, independently of one another, hydrogen or an optionally substituted C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₈ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl, phenyl, naphthyl or heteroaryl group, or R² and R³, together with the carbon atom which binds them, represent an optionally substituted 5-, 6-, 7-, 8- or 9-membered ring which can optionally contain heteroatoms, and R⁴ represents hydrogen or a C₁₋₂₈ alkyl, C₂₋₂₈ alkenyl, C₂₋₂₂ alkynyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl, C₃₋₁₂ cycloalkenyl, C₇₋₉ aralkyl, C₃₋₂₀ heteroalkyl, C₃₋₁₂ cycloheteroalkyl, C₅₋₁₆ heteroaralkyl group or an optionally substituted phenyl or naphthyl or heteroaryl group, when washing textiles or cleaning hard surfaces in the presence of peroxygen-containing washing or cleaning agents.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** the concentration of the compound according to formula (I) in aqueous liquor is 0.5 µmol/l to 500 µmol/l, in particular 5 µmol/l to 100 µmol/l.

3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the peroxygen concentration (calculated as H_2O_2) in the liquor is in the range of from 0.001 g/l to 10 g/l, in particular from 0.1 g/l to 1 g/l.
4. A washing or cleaning agent containing a peroxygen-containing bleaching agent, a protease selected from

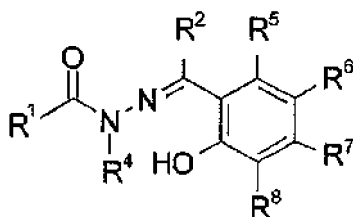
a) proteases comprising an amino acid sequence which is at least 70% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:1 over the entire length thereof and, in the numbering according to SEQ ID NO:1, has the amino acid V at position 193 and/or has the amino acid L at position 211,
 b) proteases comprising an amino acid sequence which is at least 70% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:2 over the entire length thereof and, in the numbering according to SEQ ID NO:2, has the amino acid R at position 9 and/or has the amino acid T at position 15 and/or has the amino acid A at position 66 and/or has the amino acid D at position 212 and/or has the amino acid R at position 239, and
 c) mixtures thereof,
 and at least one compound of formula (I)



(I)

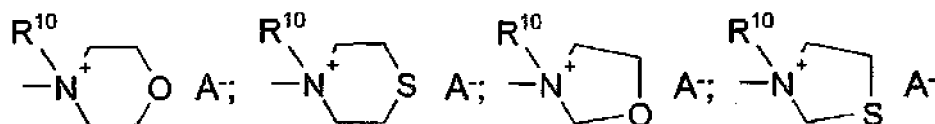
in which R^1 represents a CF_3 or a C_{1-28} alkyl, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, phenyl, naphthyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl or C_{3-12} cycloheteroalkyl group,
 R^2 and R^3 represent, independently of one another, hydrogen or an optionally substituted C_{1-28} alkyl, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-28} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl, phenyl, naphthyl or heteroaryl group, or R^2 and R^3 , together with the carbon atom which binds them, represent an optionally substituted 5-, 6-, 7-, 8- or 9-membered ring which can optionally contain heteroatoms, and
 R^4 represents hydrogen or a C_{1-28} alkyl, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl group or an optionally substituted phenyl or naphthyl or heteroaryl group.

5. The agent according to claim 4, **characterized in that** it contains 0.001 wt.% to 5 wt.%, in particular 0.05 wt.% to 0.15 wt.% of the compound according to formula (I).
6. The agent according to claim 4 or 5, **characterized in that** it contains protease in amounts of from 0.005 wt.% to 1.0 wt.%, in particular from 0.01 wt.% to 0.5 wt.%, based on active protein in each case.
7. The agent according to one of claims 4 to 6, **characterized in that** it contains peroxygen compounds in amounts of up to 50 wt.%, in particular from 2 wt.% to 45 wt.%.
8. The agent according to one of claims 4 to 7, **characterized in that** it contains bleach activators in amounts of up to 10 wt.%, in particular from 1.5 wt.% to 5 wt.%.
9. The use according to one of claims 1 to 3 or the agent according to one of claims 4 to 8, **characterized in that** the compound of general formula (I) corresponds to general formula (II),



(II)

in which R^1 represents a C_{1-4} alkyl group which carries a substituent selected from



in which R^{10} represents hydrogen or a C_{1-28} alkyl, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl group and A^- represents the anion of an organic or inorganic acid, R^2 and R^4 have the meaning specified for formula (I) and

R^5 , R^6 , R^7 and R^8 represent, independently of one another, R^1 , hydrogen, halogen, a hydroxy, amino, an optionally substituted N-mono or di- C_{1-4} alkyl or C_{2-4} hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino, C_{1-28} alkyl, C_{1-28} alkoxy, phenoxy, C_{2-28} alkenyl, C_{2-22} alkynyl, C_{3-12} cycloalkyl, C_{3-12} cycloalkenyl, C_{7-9} aralkyl, C_{3-20} heteroalkyl, C_{3-12} cycloheteroalkyl, C_{5-16} heteroaralkyl, phenyl or naphthyl group, the substituents being selected from C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy, hydroxy, sulfo, sulfato, halogen, cyano, nitro, carboxy, phenyl, phenoxy, naphthoxy, amino, N-mono or di- C_{1-4} alkyl or C_{2-4} hydroxyalkyl amino, N-phenyl or N-naphthyl amino groups, or R^5 and R^6 or R^6 and R^7 or R^7 and R^8 are interconnected so as to form 1, 2 or 3 carbocyclic or O-, NR^{10} - or S-heterocyclic, optionally aromatic and/or optionally C_{1-6} alkyl-substituted rings.

10. The use or agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the protease is selected from

a) proteases comprising an amino acid sequence which is increasingly preferably at least 75%, 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% and 99% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:1 over the entire length thereof,

b) proteases comprising an amino acid sequence which is increasingly preferably at least 75%, 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% and 99% identical to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:2 over the entire length thereof, and

c) mixtures thereof.

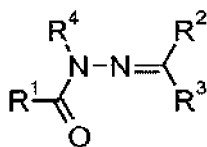
Revendications

1. Utilisation d'une protéase sélectionnée parmi

a) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés qui est identique à raison d'au moins 70 % à la séquence d'acides aminés donnée dans SEQ ID NO:1 sur toute la longueur de celle-ci et qui a l'acide aminé V à la position 193 et/ou l'acide aminé L à la position 211 dans le compte selon SEQ ID NO:1,

b) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés qui est identique à raison d'au moins 70 % à la séquence d'acides aminés donnée dans SEQ ID NO:2 sur toute sa longueur et qui, dans le compte selon SEQ ID NO:2, a l'acide aminé R à la position 9 et/ou l'acide aminé T à la position 15 et/ou l'acide aminé A à la position 66 et/ou l'acide aminé D à la position 212 et/ou l'acide aminé R à la position 239, et

c) leurs mélanges,
pour améliorer la performance de blanchiment des acylhydrazones de formule générale (I),



(I)

dans laquelle R^1 représente un groupe CF_3 ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} ou un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} ,

R^2 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroaralkyle en C_{5-16} , un groupe phényle, un groupe naphthyle ou un groupe hétéroaryle

éventuellement substitué, ou bien R^2 et R^3 représentent, avec l'atome de carbone qui les relie, un noyau à 5, 6, 7, 8 ou 9 chaînons éventuellement substitué, qui peut éventuellement contenir des hétéroatomes, et R^4 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroaralkyle en C_{5-16} ou un groupe phényle ou un groupe naphtyle ou un groupe hétéroaryle éventuellement substitué, pour le nettoyage de textiles ou de surfaces dures en présence de détergents ou de produits de nettoyage contenant de l'oxygène.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la concentration du composé selon la formule (I) dans la liqueur aqueuse est de 0,5 $\mu\text{mol/l}$ à 500 $\mu\text{mol/l}$, en particulier de 5 $\mu\text{mol/l}$ à 100 $\mu\text{mol/l}$.

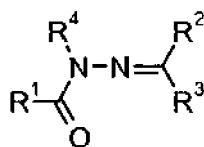
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la concentration en peroxygène (calculée comme H_2O_2) dans la liqueur est dans la plage de 0,001 g/l à 10 g/l, en particulier de 0,1 g/l à 1 g/l.

4. Agent de lavage ou de nettoyage contenant un agent de blanchiment contenant du peroxygène, une protéase choisie parmi

a) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés qui est identique à raison d'au moins 70 % à la séquence d'acides aminés donnée dans SEQ ID NO:1 sur toute la longueur de celle-ci et qui a l'acide aminé V à la position 193 et/ou l'acide aminé L à la position 211 dans le compte selon SEQ ID NO:1,

b) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés qui est identique à raison d'au moins 70 % à la séquence d'acides aminés donnée dans SEQ ID NO:2 sur toute sa longueur et qui, dans le compte selon SEQ ID NO:2, a l'acide aminé R à la position 9 et/ou l'acide aminé T à la position 15 et/ou l'acide aminé A à la position 66 et/ou l'acide aminé D à la position 212 et/ou l'acide aminé R à la position 239, et

c) leurs mélanges,
et un composé de formule (I)



(I)

dans laquelle R^1 représente un groupe CF_3 ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe phényle, un groupe naphtyle, un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} ou un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} ,

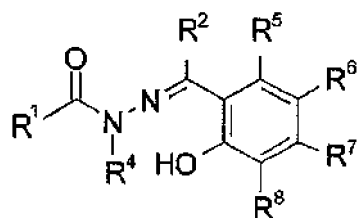
R^2 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-28} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroaralkyle en C_{5-16} , un groupe phényle, un groupe naphtyle ou un groupe hétéroaryle éventuellement substitué, ou R^2 et R^3 représentent, avec l'atome de carbone qui les relie, un noyau à 5, 6, 7, 8 ou 9 chaînons éventuellement substitué, qui peut éventuellement contenir des hétéroatomes, et R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-28} , un groupe alcényle en C_{2-28} , un groupe alcynyle en C_{2-22} , un groupe cycloalkyle en C_{3-12} , un groupe cycloalcényle en C_{3-12} , un groupe aralkyle en C_{7-9} , un groupe hétéroalkyle en C_{3-20} , un groupe cyclohétéroalkyle en C_{3-12} , un groupe hétéroaralkyle en C_{5-16} ou un groupe phényle ou un groupe naphtyle ou un groupe hétéroaryle éventuellement substitué.

5. Agent selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** contient 0,001 à 5 % en poids, en particulier 0,05 à 0,15 % en poids du composé de formule (I).

6. Agent selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce qu'il** contient une protéase dans des quantités de 0,005 % à 1,0 % en poids, en particulier de 0,01 % à 0,5 % en poids, dans chaque cas par rapport à la protéine active.

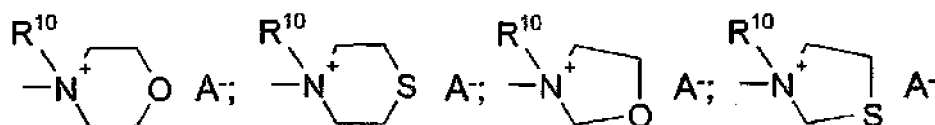
7. Agent selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient des composés peroxygénés dans des quantités allant jusqu'à 50 % en poids, en particulier de 2 % à 45 % en poids.

8. Agent selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient des activateurs de blanchiment dans des quantités allant jusqu'à 10 % en poids, en particulier de 1,5 % à 5 % en poids.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou agent selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé(e) en ce que le composé de formule générale (I) correspond à la formule générale (II),



(II)

dans laquelle R¹ est un groupe alkyle en C₁₋₄ portant un substituant choisi parmi



dans lequel R¹⁰ est un hydrogène ou un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₀, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroaralkyle en C₅₋₁₆ et A⁻ est l'anion d'un acide organique ou inorganique, R² et R⁴ sont tels que définis pour la formule (I) et

R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ représentent, indépendamment les uns des autres, R¹, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe amino, un groupe N-mono ou di-alkyle en C₁₋₄ éventuellement substitué ou un groupe hydroxyalkyl-amino en C₂₋₄, un groupe N-phényl ou un groupe N-naphtyl-amino, un groupe alkyle en C₁₋₂₈, un groupe alcoxy en C₁₋₂₈, un groupe phénoxy, un groupe alcényle en C₂₋₂₈, un groupe alcynyle en C₂₋₂₂, un groupe cycloalkyle en C₃₋₁₂, un groupe cycloalcényle en C₃₋₁₂, un groupe aralkyle en C₇₋₉, un groupe hétéroalkyle en C₃₋₂₀, un groupe cyclohétéroalkyle en C₃₋₁₂, un groupe hétéroaralkyle en C₅₋₁₆, un groupe phényle ou un groupe naphtyle, où les substituants sont choisis parmi un groupe alkyle C₁₋₄, un groupe alcoxy C₁₋₄, un groupe hydroxy, un groupe sulfo, un groupe sulfato, un groupe halogéno, un groupe cyano, un groupe nitro, un groupe carboxy, un groupe phényle, un groupe phénoxy, un groupe naphtoxy, un groupe amino, un groupe N-mono ou di-alkyle en C₁₋₄ ou un groupe hydroxyalkylamino en C₂₋₄, un groupe N-phényle ou N-naphtylamino, ou R⁵ et R⁶ ou R⁶ et R⁷ ou R⁷ et R⁸ sont reliés entre eux pour former 1, 2 ou 3 noyaux carbocycliques ou un noyau O-, un noyau NR¹⁰ ou un noyau S-hétérocyclique, éventuellement aromatiques et/ou éventuellement substitués par un alkyle en C₁₋₆.

10. Utilisation ou agent selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé(e) en ce que la protéase est choisie parmi

a) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés identique à la séquence présentée dans SEQ ID NO:1 sur toute sa longueur, de préférence à raison d'au moins 75 %, 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 % et 99 %,

b) les protéases comprenant une séquence d'acides aminés identique à la séquence présentée dans SEQ ID NO:2 sur toute sa longueur, de préférence à raison d'au moins 75 %, 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 % et 99 %, et

c) leurs mélanges.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2009124855 A1 [0004]
- WO 2012159944 A [0004]
- WO 2012080088 A1 [0004]
- DE 102012200333 A1 [0004]
- WO 2012171980 A [0004]
- WO 2008086916 A [0012]
- WO 2007131656 A [0012]
- WO 0060060 A [0025]
- WO 03002711 A [0025]
- WO 03054177 A [0025]
- WO 07079938 A [0025]
- EP 2395071 A1 [0053]
- DE 102014209241 [0056]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ALTSCHUL, S.F. ; GISH, W. ; MILLER, W. ; MYERS, E.W. ; LIPMAN, D.J.** Basic local alignment search tool. *J. Mol. Biol.*, 1990, vol. 215, 403-410 [0013]
- **ALTSCHUL, STEPHAN F. ; THOMAS L. MADDEN ; ALEJANDRO A. SCHAFFER ; JINGHUI ZHANG ; HHENG ZHANG ; WEBB MILLER ; DAVID J. LIPMAN.** Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. *Nucleic Acids Res.*, 1997, vol. 25, 3389-3402 [0013]
- **CHENNA et al.** Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. *Nucleic Acid Research*, 2003, vol. 31, 3497-3500 [0013]
- **NOTREDAME et al.** T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. *J. Mol. Biol.*, 2000, vol. 302, 205-217 [0013]
- **A. G. GORNALL ; C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.*, 1948, vol. 177, 751-766 [0015]
- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0015]