

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/143280 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/386 (2006.01) C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) C11D 17/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056613

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2012 (12.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 007 627.1
18. April 2011 (18.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

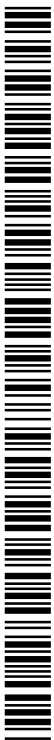
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): O'CONNELL, Timothy [IE/DE]; Peter-Roos-Straße 16, 40547 Düsseldorf (DE). TONDERA, Susanne [DE/DE]; Benrather Schlossallee 34, 40597 Düsseldorf (DE). HELLMUTH, Hendrik [DE/DE]; Grafenberger Allee 155, 40237 Düsseldorf (DE). WEBER, Thomas [DE/DE]; Herrenweg 7 b, 41541 Dormagen (DE). EITING, Thomas [DE/DE]; Im Besental 15, 40589 Düsseldorf (DE). BONGAERTS, Johannes [DE/DE]; Arenzheide 5, 41541 Dormagen (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/143280 A1

(54) Title: DETERGENTS OR CLEANING AGENTS HAVING A SOLID ENZYME FORMULATION

(54) Bezeichnung : WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT FESTER ENZYMKONFEKTIONIERUNG

(57) Abstract: The invention aims to improve storage stability with regard to the enzymatic activity in a detergent or cleaning agent which contains a solid enzyme formulation. This is achieved by a detergent or cleaning agent comprising enzyme granules, wherein the granules comprise the following components in addition to the enzyme: (a) 68-90 wt % (w/w) of sulfate, in particular alkali metal sulfate, particularly preferably sodium sulfate, (b) 0.1-10.5 wt % (w/w) of polyethylene glycol, and (c) 0.5-14.5 wt % (w/w) of an auxiliary granulating agent.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine feste Enzymkonfektionierung enthält, soll die Lagerstabilität hinsichtlich der enzymatischen Aktivität verbessert werden. Dies gelingt durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend ein Enzymgranulat, wobei das Granulat neben dem Enzym folgende Komponenten umfasst: (a) 68-90 Gew.-% (w/w) Sulfat, insbesondere Alkalimetallsulfat, besonders bevorzugt Natriumsulfat, (b) 0,1-10,5 Gew.-% (w/w) Polyethylenglykol, (c) 0,5-14,5 Gew.-% (w/w) Granulierhilfsmittel.

Wasch- oder Reinigungsmittel mit fester Enzymkonfektionierung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der enzymhaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel. Die Erfindung betrifft insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, die Enzymgranulate enthalten.

Zur Konfektionierung sensitiver Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe, insbesondere von Enzymen in fester Form existiert ein umfangreicher Stand der Technik. Hierzu gehören Partikel oder besser, weil aus mehreren Inhaltsstoffen bestehend, Granulatkörner (Granula, Granalien), die in ihrer Summe die Konfektionierungsform des Granulats ergeben. Zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist es üblich, verschiedenste Inhaltsstoffe in Form von Granulaten in entsprechende Mittel, zumeist feste Mittel, einzuarbeiten. Eine vergleichsweise neue Entwicklung besteht darin, auch flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln die empfindlichen Inhaltsstoffe in Form fester Granulate zuzusetzen.

Enzymgranulate sind in mannigfaltiger Ausgestaltung im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sind in der Offenlegungsschrift DE 102006018780 Granulate eines sensitiven Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffs offenbart, wobei auch Enzyme einen solchen Inhaltsstoff darstellen. Kommerziell erhältliche Enzymgranulate sind beispielsweise die als „T-Granulate“ bezeichneten Enzympräparationen des Unternehmens Novozymes oder die als HS- oder D-Granulate bezeichneten Enzympräparationen des Unternehmens Danisco/Genencor.

Nachteilig an vielen im Stand der Technik bekannten Enzymgranulaten ist allerdings, dass sie in Wasch- oder Reinigungsmitteln nicht ausreichend stabil sind. Das Wasch- oder Reinigungsmittel büßt demnach bereits nach kurzer Zeit ein erhebliches Maß an enzymatischer Aktivität ein. Folglich ist es nicht ausreichend lagerstabil hinsichtlich der enzymatischen Restaktivität. Das Wasch- oder Reinigungsmittel zeigt dann keine optimale Reinigungsleistung mehr.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteil zu überwinden und Wasch- oder Reinigungsmittel mit Enzymgranulaten bereitzustellen, die ausreichend bzw. verbessert lagerstabil sind, insbesondere hinsichtlich ihrer enzymatischen Aktivität.

Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend ein Enzymgranulat, wobei das Granulat neben dem Enzym folgende Komponenten umfasst:

(a) 68-90 Gew.-% (w/w) Sulfat, insbesondere Alkalimetallsulfat, besonders bevorzugt Natriumsulfat,

- (b) 0,1-10,5 Gew.-% (w/w) Polyethylenglykol,
- (c) 0,5-14,5 Gew.-% (w/w) Granulierhilfsmittel.

Vorzugsweise ist das Enzymgranulat in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% (w/w), von 0,01 bis 15 Gew.-% (w/w), von 0,01 bis 10 Gew.-% (w/w), von 0,02 bis 8 Gew.-% (w/w) und von 0,03 bis 5,0 Gew.-% (w/w) in einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass ein derartiges Wasch- oder Reinigungsmittel vorteilhaft lagerstabil ist. Insbesondere weist es eine höhere enzymatische Restaktivität nach Lagerung auf, bezogen auf die enzymatische Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn, im Vergleich mit einem Wasch- oder Reinigungsmittel, welches sich von einem erfindungsgemäßen Mittel lediglich in der Konfektionierungsform des Enzyms unterscheidet. Eine unterschiedliche Konfektionierungsform ist beispielsweise dadurch gegeben, dass das Enzym in Form eines im Stand der Technik etablierten Enzymgranulats vorliegt. Folglich werden durch den Einsatz derartiger Enzymgranulate in Wasch- oder Reinigungsmitteln hinsichtlich der Enzymaktivität besonders stabile Wasch- oder Reinigungsmittel erhalten und die Aktivitäten der auf diese Weise granulierten Enzymkomponenten in erfindungsgemäßen Mitteln überraschend lange auf hohem Niveau gehalten. In vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung liegt insbesondere ein Schutz gegen in solchen Mitteln enthaltene Bleichmittel vor. In weiteren bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung zeigen erfindungsgemäße Mittel, insbesondere feste oder pulverförmige Mittel, und/oder die in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Enzymgranulate ein gutes Zerfalls- und Auflöseverhalten und ermöglichen eine schnelle Freisetzung der enthaltenen Stoffe, praktisch ohne auf dem Wasch- bzw. Reinigungsgut Rückstände zu hinterlassen.

Bevorzugte Ausgestaltungen erfindungsgemäßes Mittel weisen ferner eine gute, insbesondere vorteilhafte, Reinigungsleistung an mindestens einer, vorzugsweise mehreren, Anschmutzungen auf, die sensitiv für den Abbau durch das Enzym sind. Eine solche Reinigungsleistung tritt vorzugsweise auch bei niedrigen Temperaturen, auf, beispielsweise zwischen 10°C und 50°C, bevorzugt zwischen 10°C und 40°C oder zwischen 20°C und 40°C. Ein solches Mittel ermöglicht daher eine zufrieden stellende oder verbesserte Entfernung von mindestens einer, bevorzugt von mehreren enzymbiosensitiven Anschmutzungen auf Textilien und/oder harten Oberflächen, beispielsweise Geschirr.

Das in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Enzymgranulat umfasst als Komponente (a) von 68-90 Gew.-% (w/w), von 68,5-87 Gew.-% (w/w), von 69-84 Gew.-% (w/w), von 69,5-81 Gew.-% (w/w), von 70-80 Gew.-% (w/w) oder von 71-78 Gew.-% (w/w) Sulfat. Bei dem Sulfat handelt es sich vorzugsweise um ein Alkalimetallsulfat, insbesondere um Lithium-, Natrium- oder Kaliumsulfat oder deren Gemische. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Sulfat um Natriumsulfat.

Das in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Enzymgranulat umfasst ferner Polyethylenglykol (PEG) als Komponente (b) in einer Menge von 0,1-10,5 Gew.-% (w/w), von 0,2-8 Gew.-% (w/w), von 0,3-5 Gew.-% (w/w), von 0,4-3 Gew.-% (w/w), von 0,5-2 Gew.-% (w/w) oder von 0,6-1 Gew.-% (w/w). Polyethylenglykole sind je nach Kettenlänge flüssige oder feste, chemisch inerte, wasserlösliche Polymere, die durch Polymerisation von Ethylenoxid mittels alkalischer Katalyse hergestellt werden können. Verschiedene Polyethylenglykole mit unterschiedlichen mittleren Molekülmassen sind kommerziell verfügbar, wobei PEG mit geringen mittleren Molekülmassen auch die niedrigsten Schmelzpunkte aufweisen. Polyethylenglykole mit einer mittleren Molekülmasse zwischen 200 und 400 sind bei Raumtemperatur nichtflüchtige Flüssigkeiten. PEG 600 weist einen Schmelzbereich von 17 bis 22°C und somit eine pastenartige Konsistenz auf. Bei Molekülmassen über 3.000 sind die PEG feste Substanzen und werden oftmals als Schuppen oder Pulver in den Handel gebracht. Härte und Schmelzbereich steigen mit zunehmender Molekülmasse an. Beispiele verwendbarer PEG sind PEG 1500, PEG 3000, PEG 4000, PEG 6000, PEG 9000, beispielsweise von der Firma BASF. Zum Erhalt einer gewünschten Dichte und/oder eines gewünschten Schmelzpunktes für das Granulat kann ferner in Erwägung gezogen werden, Gemische von PEG mit niederem Schmelzpunkt und mit hohem Schmelzpunkt einzusetzen. Alternativ können Gemische von PEG mit niederem Schmelzpunkt oder mit hohem Schmelzpunkt mit weiteren Wachsen mit hohem Schmelzpunkt bzw. niederem Schmelzpunkt eingesetzt werden.

Bei den angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert.

Das in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Enzymgranulat umfasst ferner ein Granulierhilfsmittel als Komponente (c) in einer Menge von 0,5-14,5 Gew.-% (w/w), von 1-12 Gew.-% (w/w), von 2-10 Gew.-% (w/w), von 3-8,5 Gew.-% (w/w), von 4-8 Gew.-% (w/w) oder von 5-8 Gew.-% (w/w). Ein Granulierhilfsmittel ist eine Verbindung, die in der Lage ist, zusammen mit dem Enzym und den Komponenten (a) und (b) eine feste Konfektionierungsform zu bilden. Zu den bevorzugten Granulierhilfsmitteln zählen insbesondere Cellulose und Schichtsilikate, beispielsweise Bentonite oder Smectite. Weitere bevorzugte Granulierhilfsmittel sind ferner solche, die mindestens ein wasserlösliches organisches Polymer enthalten, insbesondere Cellulose- und Stärkeether wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether. Gegebenenfalls können auch Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind

Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Natriumsalze vor. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente (c) um Cellulose.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat ferner ein Farbpigment umfasst. Farbpigmente dienen der Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds der Granulate und können sich auch positiv auf die Plastizität des Granulats auswirken. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Farbpigment um Titandioxid. Das Farbpigment ist vorzugsweise in einer Menge von 2-6 Gew.-% (w/w), von 2,5-5 Gew.-% (w/w) oder von 3-4,5 Gew.-% (w/w) in dem Enzymgranulat enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat ferner Kaolin umfasst. Kaolin ist vorzugsweise in einer Menge von 0,1-2,5 Gew.-% (w/w), von 0,3-3 Gew.-% (w/w), von 0,35-1 Gew.-% (w/w) oder von 0,4-0,8 Gew.-% (w/w) in dem Enzymgranulat enthalten.

Ein in erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugtes Enzymgranulat umfasst als Komponente (a) Natriumsulfat, als Komponente (b) PEG und als Komponente (c) Cellulose. Ein in erfindungsgemäßen Mitteln ganz besonders bevorzugtes Enzymgranulat umfasst als Komponente (a) von 71-78 Gew.-% (w/w) Natriumsulfat, als Komponente (b) von 0,6-1 Gew.-% (w/w) PEG und als Komponente (c) von 5-8 Gew.-% (w/w) Cellulose.

Ein weiteres in erfindungsgemäßen Mitteln ganz besonders bevorzugtes Enzymgranulat umfasst als Komponente (a) von 71-78 Gew.-% (w/w) Natriumsulfat, als Komponente (b) von 0,6-1 Gew.-% (w/w) PEG, als Komponente (c) von 5-8 Gew.-% (w/w) Cellulose, von 3-4,5 Gew.-% (w/w) Titandioxid und von 0,4-0,8 Gew.-% (w/w) Kaolin.

Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die angegebenen Inhaltsstoffe des Granulats auf das Gesamtgranulat bezogen und unabhängig vom Aufbau des Granulates zu betrachten sind. Beispielsweise ist es möglich, dass die Granulate eine Struktur aus Granulatkern und Umhüllung (Coating) aufweisen können, so dass die angegebenen Granulatkomponenten im Kern und/oder in der Umhüllung vorliegen können. Alle Angaben zu den Inhaltsstoffen und den Mengen beziehen sich daher auf die Gesamtgranulate, beispielsweise also eine oder mehrere Umhüllungsschichten eingeschlossen.

Die Enzymgranulate können ferner weitere Trägerstoffe und/oder Hüllsubstanzen umfassen. Die weiteren Trägerstoffe und/oder Hüllsubstanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salze wie Sulfate, Phosphate, Carbonate, insbesondere Calciumcarbonat, Acetate; organische und anorganische Säuren, wie Citronensäure, Weinsäure, Apfelsäure, Alginsäure, Glutaminsäure; Zucker, wie Saccharose, Glucose, Fructose, Sorbitol, Lactose, Sucrose; Stärkeverbindungen, wie Kartoffelstärke, Maisstärke, Reisstärke, Maniokstärke, Johannesbrotkernmehl, Cyclodextrine, Dextrin, Algin, Gelatine; Silicate, wie Wasserglas, Zeolite, Metasilikate, Sodasilikate; Kieselsäuren; Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfat, Stearate und/oder Harnstoff.

Das in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Enzymgranulat umfasst mindestens ein Enzym, kann aber auch mehrere Enzyme umfassen. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar. Vorzugsweise handelt es sich um eines oder mehrere Enzyme, die in einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Tannase, Xylanase, Xanthanase, β -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase sowie deren Gemische.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere bevorzugte Proteasen sind ferner beispielsweise die unter der Bezeichnung PUR geführten Enzyme. Weitere Proteasen sind ferner die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. 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.

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

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

Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

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

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

Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei*, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

In Enzymgranulaten erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel können ferner Enzyme eingesetzt sein, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden, insbesondere zur

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

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können in Enzmygranulaten erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten sein. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse wird auf die Anmeldungen WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 sowie WO 2004/058961 A1 verwiesen. Ein kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung WO 2005/124012.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Enzyme können ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, oder mit Stabilisatoren in Enzmygranulaten erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel konfektioniert sein und in dieser Form in ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden.

Eine Lagerstabilität im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel nach einer Lagerung eine höhere Restaktivität des Enzyms aufweist, bezogen auf

die enzymatische Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn, im Vergleich zu einer Kontrollzusammensetzung, die sich von einem erfindungsgemäßen Mittel lediglich in der Konfektionierungsform des Enzyms unterscheidet, insbesondere derart, dass das Enzym in Form eines im Stand der Technik etablierten Enzymgranulats vorliegt, vorzugsweise als handelsübliches T-Granulat des Unternehmens Novozymes. Beide Mittel werden auf die gleiche Art und Weise behandelt, insbesondere betreffend die Bedingungen der Lagerung und die Bestimmung der Enzymaktivität. Zunehmend bevorzugt erfolgt die Lagerung für mindestens 24 Stunden, 48 Stunden, 72 Stunden, 5 Tage, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen, 4 Wochen oder 8 Wochen. Weiter bevorzugt erfolgt die Lagerung bei einer Temperatur von 20°C, 25°C oder 30°C, besonders bevorzugt bei 30°C. Besonders bevorzugt wird das Vorliegen einer Lagerstabilität im Sinne der vorliegenden Erfindung ermittelt wie vorstehend angegeben unter Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das für acht Wochen bei einer Temperatur von 30°C gelagert wird. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Enzym um eine Protease oder eine Amylase.

Die Enzymaktivität kann diesbezüglich – abgestimmt auf den jeweiligen Enzymtyp – in fachüblicher Art und Weise erfolgen. Methoden zur Aktivitätsbestimmung sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Enzymtechnologie geläufig und werden von ihm routinemäßig angewendet. Verfahren zur Bestimmung der Proteaseaktivität sind beispielsweise offenbart in Tenside, Band 7 (1970), S. 125-132. Die proteolytische Aktivität kann ferner bestimmt werden über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-L-Ala-L-Ala-L-Pro-L-Phe-p-Nitroanilid (suc-AAPF-pNA). Die Protease spaltet das Substrat und setzt pNA frei. Die Freisetzung des pNA verursacht eine Zunahme der Extinktion bei 410 nm, deren zeitlicher Verlauf ein Maß für die enzymatische Aktivität ist (vgl. Del Mar et al., 1979). Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von 25°C, bei pH 8,6 und einer Wellenlänge von 410 nm. Die Messzeit beträgt 5 min. bei einem Messintervall von 20s bis 60s.

Die Amylaseaktivität wird in fachüblicher Weise bestimmt. Vorzugsweise wird die Amylaseaktivität bestimmt wie nachstehend angegeben. Amylasen setzen Stärke zu Glucose um. Unter definierten Reaktionsbedingungen (Tris-maleatpuffer pH 6,5, 50°C, 15 min) werden die zu untersuchenden Proben mit 0,67% Stärke (löslich, vorbehandelt nach Zulkowsky (behandelt mit Glycerin bei 190°C)) inkubiert. Durch Zugabe von Dinitrosalicylsäure und Erhitzen auf 100°C wird diese durch Glukose und andere reduzierende Zucker unter alkalischen Bedingungen zu einem orangeroten Farbstoff reduziert, was nach Beendigung der Reaktion photometrisch bei 540 nm bestimmt wird. Die der Färbung entsprechende Menge des freigesetzten Zuckers ist dabei ein Maß für die Enzymaktivität (vgl. Sumner et al., J. Biol. Chem., 1921, 47 & 1924, 62).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Enzym in einer Menge von 2-30 Gew.-% (w/w), von 3-25 Gew.-% (w/w), von 4-20 Gew.-% (w/w), von 5-15 Gew.-% (w/w) oder von 6-14

Gew.-% (w/w) in dem Enzymgranulat vorliegt. In der vorliegenden Anmeldung sind alle Gewichtsangaben zu Enzymen in den Enzymgranulaten bezogen auf den Trockensubstanzgehalt der Enzympräparation.

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.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat im Wesentlichen frei von Carbonat ist. Derartige Ausgestaltungen der Granulate zeichnen sich vorzugsweise ferner durch einen hohen Anteil an Komponente (a) aus. Vorzugsweise enthalten derartige Ausgestaltungen der Granulate mindestens 71 Gew.-% (w/w), mindestens 72 Gew.-% (w/w), mindestens 73 Gew.-% (w/w), mindestens 74 Gew.-% (w/w), mindestens 75 Gew.-% (w/w) oder mindestens 76 Gew.-% (w/w) Komponente (a). Im Wesentlichen frei bedeutet, dass Carbonate für die Herstellung des Enzymgranulates nicht gezielt verwendet wurden. Folglich können Carbonate allenfalls als Reste, beispielsweise aus der mikrobiellen Fermentation oder der Enzympräparation vor der Granulierung, noch vorhanden sein. Carbonate sind daher vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% (w/w) und zunehmend bevorzugt weniger als 6 Gew.-% (w/w), 5 Gew.-% (w/w), 4 Gew.-% (w/w), 3 Gew.-% (w/w), 2 Gew.-% (w/w), 1 Gew.-% (w/w) und 0,5 Gew.-% (w/w) in dem Enzymgranulat enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat mindestens einen Kern und mindestens eine den Kern umgebende Umhüllung aufweist. Die Begriffe Umhüllung, Beschichtung und Coating sind als Synonyme zu betrachten.

Diese Umhüllung kann insbesondere dem zusätzlichen Schutz der Enzyme dienen, kann aber auch andere Zwecke erfüllen, beispielsweise die Verzögerung oder Beschleunigung der Freisetzung des Enzyms, die Verbesserung der Schüttguteigenschaften, zum Beispiel die Absenkung der Staubrate, die Erhöhung der Stabilität und/oder die Verbesserung des optischen Erscheinungsbilds.

Ein derartiges Enzymgranulat kann ferner derart ausgestaltet sein, dass die Umhüllung von 1,5 bis 900 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 3 bis 750 Gew.-%, von 6 bis 600 Gew.-%, von 7,5 bis 450 Gew.-%, von 10,5 bis 300 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 bis 150 Gew.-% des Granulatkerns beträgt. Ein solches Mengenverhältnis zwischen Umhüllung und Granulatkern kann für die Stabilität des Granulats weiter vorteilhaft sein. Diese Angabe bezieht sich auf das fertig konfektionierte Granulat. Im Augenblick der Herstellung können diese Werte noch geringfügig

anders sein, weil Granulate auch nach ihrer Beschichtung üblicherweise noch einem Trocknungsschritt unterzogen werden. Hierbei verringert sich der Wasseranteil sowohl des Kerns als auch der Beschichtung, wodurch sich auch Unterschiede in der Relation der Wasseranteile zueinander ergeben können. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn vergleichsweise verdünnte, das heißt besonders wasserhaltige Enzympräparationen in den Kern eingearbeitet worden sind oder wenn mit einer wässrigen Suspension eines an sich hydrophoben Beschichtungsmaterials beschichtet worden ist. Im letztgenannten Fall ist der Wassergehalt der schließlich erhaltenen Umhüllung deutlich niedriger als der des Kerns.

In einer weiteren Ausgestaltung weist ein derartiges Enzymgranulat eine Umhüllung mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von mindestens 5 μm auf. Die Schichtdicke kann auch mindestens 10 μm , 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm , 60 μm , 70 μm , 80 μm , 90 μm oder 100 μm betragen. Eine ausreichende durchschnittliche Mindestschichtdicke kann weiter vorteilhaft für die Stabilität des Granulats sein.

Das Enzymgranulat kann mehr als eine Umhüllung aufweisen. Darunter wird verstanden, dass beispielsweise mehrere Umhüllungen auf ein Kernmaterial aufgebracht werden, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden können. Ebenso wird darunter der Sachverhalt verstanden, dass eine Umhüllung unterschiedliche Schichten aufweist, welche beispielsweise anhand ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen unterschieden werden können. Die Unterscheidung von Umhüllungen kann also beispielsweise anhand ihrer Zusammensetzung und/oder anhand ihres durchschnittlichen Abstands vom Granulatkern und/oder anhand ihres sequenziellen Aufbringens auf das Granulat erfolgen. Die vorab beschriebenen Schichtdicken und Mengenangaben beziehen sich dabei auf jede vorhandene Umhüllung, d.h. im Falle des Vorhandenseins von zwei oder mehr Umhüllungsschichten kann jede Schicht die angegebene Schichtdicke aufweisen bzw. in den angegebenen Mengen vorhanden sein.

Im Folgenden werden optionale Inhaltsstoffe der Umhüllung beschrieben. Hierbei wird nicht zwischen verschiedenen Umhüllungen unterschieden, so dass jede Umhüllung diese Inhaltsstoffe enthalten kann.

Die Umhüllung kann einen oder mehrere weitere Weichmacher enthalten. Bevorzugt sind diese Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propylenglycol, Triethylcitrat, Triacetin, weitere mehrfachfunktionelle Alkohole und Polyethylenglycol.

Die Umhüllung kann ferner einen oder mehrere Füllstoffe enthalten, ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Partikel, vorzugsweise Silicat, Kieselsäure, Titandioxid oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Talkum. Solche Füllstoffe können beispielsweise dazu dienen, um die Plastizität der betreffenden Beschichtung und/oder der erhaltenen Partikel insgesamt zu

beeinflussen, um ihre Diffusionsdichtigkeit zu verbessern oder um die Schüttdichte der Partikel zu regulieren.

Die Umhüllung kann ferner eine oder mehrere als Antioxidans wirkende Verbindung enthalten. Antioxidantien sind dem Fachmann per se bekannt. So ist es beispielsweise möglich, die Stabilität von Enzymen, insbesondere gegenüber oxidativem Zerfall, durch schwefelhaltige Reduktionsmittel, Natriumsulfit und/oder reduzierende Zucker zu erhöhen. Weitere an dieser Stelle als geeignet zu nennende Verbindungen sind beispielsweise Ascorbinsäure, Tocopherol, Gallate, Thiosulfate, substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite, Phosphonate und Vitamin E.

Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Wasch oder Reinigungsmittel bzw. Wäschenachbehandlungsmittel neben dem Enzymgranulat wenigstens eine, vorzugsweise mehrere, aktive Komponenten, insbesondere wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Komponenten, vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, nichtionische Tenside, Acidifizierungsmittel, Alkalisierungsmittel, Anti-Knitter-Verbindungen, antibakterielle Stoffe, Antioxidantien, Antiredepositionsmittel, Antistatika, Buildersubstanzen (Gerüststoffe), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Bügelhilfsmittel, Riechstoffe, Einlaufverhinderer, Elektrolyte, Enzyme, Farbschutzstoffe, Farbstoffe, Farbübertragungsinhibitoren, Fluoreszenzmittel, Fungizide, Germizide, geruchskomplexierende Substanzen, Hydrotrope, Klarspüler, Komplexbildner, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Perlglanzgeber, pH-Stellmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Polymere, Quell- und Schiebefestmittel, Schauminhibitoren, Schichtsilikate, schmutzabweisende Stoffe (soil-release Wirkstoffe), Silberschutzmittel, Silikonöle, UV-Schutz-Substanzen, Viskositätsregulatoren, Verdickungsmittel, Verfärbungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Vitamine und/oder Avivage-Wirkstoffe.

Die Mengen der weiteren möglichen Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Wäschenachbehandlungsmitteln orientieren sich jeweils am Einsatzzweck der betreffenden Mittel und der Fachmann ist mit den Größenordnungen der einzusetzenden Mengen der optionalen Inhaltsstoffe grundsätzlich vertraut oder kann diese der zugehörigen Fachliteratur entnehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel folglich dadurch gekennzeichnet, dass es einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe Tensid, Builder (Gerüststoff), Persauerstoffverbindung, Bleichaktivator, optischer Aufheller, Schauminhibitor, soil-release-Wirkstoff, Farbübertragungsinhibitor, Vergrauungsinhibitor, organisches Lösungsmittel, Säure oder Base.

Insbesondere eine Kombination des Enzymgranulates mit einem oder mehreren der weiteren Inhaltsstoff(e) des Mittels ist vorteilhaft, da ein solches Mittel eine verbesserte Reinigungsleistung durch sich ergebende Synergismen aufweist. Insbesondere durch die Kombination des Enzymgranulates mit einem der nachfolgend beschriebenen Tenside und/oder einem der nachfolgend beschriebenen Builder und/oder einer der nachfolgend beschriebenen Persauerstoffverbindungen und/oder einem der nachfolgend beschriebenen Bleichaktivatoren und/oder einem der nachfolgend beschriebenen optischer Aufheller und/oder einem der nachfolgend beschriebenen Schauminhibitoren und/oder einem der nachfolgend beschriebenen soil-release-Wirkstoffe wird in bevorzugten Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Mittel eine synergistische Reinigungsleistung erreicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Wäschenachbehandlungsmittel können vorzugsweise Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische Tenside in Frage kommen.

Zu den optional einsetzbaren nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate, von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere so genannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Auch kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, in Betracht.

Zur optionalen Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete so genannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^8$, in der R^8 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den so genannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde

Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^8 der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere so genannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^8 =Dodecyl und R^8 =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% optional enthalten, Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel können stattdessen oder zusätzlich weitere optionale Tenside enthalten, vorzugsweise Aniontenside.

Vorzugsweise sind Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wasch- oder Reinigungsmittel, optional enthalten. Als für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln besonders geeignete Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der so genannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% optional enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, so genannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den einsetzbaren Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen

mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Besonders bevorzugt optional einsetzbare Aniontenside sind die Alkylbenzolsulfonate, wie z.B. Natrium-Dodecylbenzolsulfonat.

Anionisches Tensid ist in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% optional enthalten, Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Als weitere optional einsetzbare tensidische Inhaltsstoffe der Wasch- oder Reinigungsmittel kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% optional enthalten. Insbesondere in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von bis zu 20 Gew.-% optional enthalten sein.

Auch Kationtenside können optional in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in den erfindungsgemäßen Wäschenachbehandlungsmitteln enthalten sein. Beispiele für Kationtenside sind quartäre Ammonium-Verbindungen mit vorzugsweise einem oder insbesondere zwei hydrophoben Alkyl-Resten. Besonders bevorzugt sind Esterquats, also quartäre Ammonium-Verbindungen mit zwei hydrophoben Resten, die jeweils eine Ester-Gruppe als so genannte Sollbruchstelle für einen leichteren biologischen Abbau enthalten. Bevorzugt einsetzbare Esterquats sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyloxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat, 1,2-Bis-[talgacyloxy]-3-trimethylammoniumpropanchlorid, N,N-Dimethyl-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(stearoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Die kationischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln optional in Mengen von vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.% sind besonders bevorzugt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Tenside in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in einer Gesamtmenge von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. Insbesondere in Wäschenachbehandlungsmitteln werden vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Tenside, unter diesen bevorzugt wenigstens anteilsweise Kationtenside, eingesetzt.

Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel kann vorzugsweise mindestens einen Builder, vorzugsweise einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder enthalten. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Builder.

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. 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.

Organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel wie Wäschennachbehandlungsmittel, wie z.B. Weichspüler, können gegebenenfalls auch frei von organischem Builder sein.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von z.B. bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln optional eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln optional eingesetzt. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Amorphe Alkalisilikate sind bevorzugt.

Weiterhin ist es im Sinne einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bevorzugt, allenfalls geringe Menge wasserunlöslicher Buildermaterialien (wie z.B. Zeolith) einzusetzen, beispielsweise in Mengen von 0-5 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, optional enthalten. Erfindungsgemäße Wäschenachbehandlungsmittel, wie z.B. Weichspüler, sind vorzugsweise frei von anorganischem Builder.

Als optional einsetzbare Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidpercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Anwendungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. 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 kann Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder insbesondere in flüssigen Mitteln Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt werden. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Bleichmittel, wie vorzugsweise Persauerstoffverbindungen, enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der optionale Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, optional eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacet-oxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und

Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, z.B. N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, optional enthalten sein.

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

Zu den optional einsetzbaren Schauminhibitoren gehören beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäure-alkylendiamiden. Mit Vorteilen können auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet werden, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die optionalen Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinwachsen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Zusätzlich können die Wasch- oder Reinigungsmittel optional auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, so genannte soil-release-Wirkstoffe (Schmutzabweiser). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen z.B. nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel können optional auch Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone, N-Vinyl-imidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gefropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren.

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

Zu den in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, optional verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören vorzugsweise Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, optional vorhanden sein.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, optional enthalten. Derartige pH-Regulatoren können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, optional enthalten sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es in fester Form vorliegt, insbesondere als rieselfähiges Pulver oder als Formkörper, oder dass es in flüssiger, gelförmiger oder pastöser Form vorliegt.

Unter einer festen Form wird jede feste, d.h. nicht-flüssige bzw. nicht-fließfähige Konfektionsierungsform verstanden, beispielsweise Pulver, Formkörper, Granulate oder Extrudate.

Ein erfindungsgemäßes festes Mittel kann beispielsweise als rieselfähiges Pulver vorliegen, insbesondere mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 500 g/l bis 900 g/l oder 600 g/l bis 850 g/l.

Ein erfindungsgemäßes festes Mittel, insbesondere ein maschinelles Geschirrspülmittel, kann ferner in Form eines Formkörpers vorliegen, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette. Bei dem Formkörper kann es sich beispielsweise auch um ein Granulat handeln, das in einem Beutel oder einer Gießform enthalten ist.

Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Mittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, sind ebenfalls besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

Die erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten, können ferner eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen.

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

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

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Die Minimierung von Gewichtsschwankungen kann auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Die zur Tablettierung vorgesehen Inhaltsstoffe können in Form eines gemeinsamen teilchenförmigen Vorgemisches zeitgleich oder in Form einzelner, separater Pulver oder Granulate zeitlich versetzt oder zeitgleich in die Matrize eingefüllt werden, wobei die Dosierung eines vorgefertigten teilchenförmigen Vorgemisches bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich zur Herstellung der Formkörper eingesetzte Granulate besonders gut verpressen lassen. So können vorzugsweise unter Anwendung einer Presskraft von 40 bis 65 kN, besonders bevorzugt von 48 bis 60 kN, Kompaktate mit einer Härte im Bereich von 150 bis 250 N, insbesondere im Bereich von 200 bis 230 N erhalten werden, die darüber hinaus ein besonders gutes Rieselverhalten aufweisen. Die Granulate lassen sich somit vorzugsweise mit relativ geringer Presskraft zu Kompaktaten mit relativ hoher Härte verpressen, die darüber hinaus vorzugsweise ein sehr gutes Rieselverhalten

aufweisen. Entsprechend ist es umgekehrt von Vorteil, dass zur Herstellung von Kompaktaten geringerer Härte vorzugsweise eine geringere Presskraft aufgewandt werden muss, als zur Herstellung üblicher Kompaktate.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es in flüssiger, gelförmiger oder pastöser Form vorliegt.

Als flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel können hierbei alle flüssigen bzw. fließfähigen Darreichungsformen dienen. „Fließfähig“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind dabei Mittel, welche gießbar sind und Viskositäten bis hin zu mehreren 10.000 mPas aufweisen können. Die Viskosität kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 10 bis 8000 mPas, wobei Werte zwischen 120 bis 3000 mPas besonders bevorzugt sind. Ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann daher auch gelförmig oder pastenförmig sein, es kann als homogene Lösung oder Suspension vorliegen, sowie beispielsweise versprühbar oder in sonstigen üblichen Darreichungsformen konfektioniert sein.

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

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen somit alle festen, pulverförmigen, flüssigen, gelförmigen oder pastösen Darreichungsformen der Mittel, die gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen bestehen können sowie in komprimierter oder nicht komprimierter Form vorliegen können. Ein erfindungsgemäßes Mittel kann ferner in einem Behältnis, vorzugsweise einem luftdurchlässigen Behältnis, verpackt sein, aus dem es kurz vor Gebrauch oder während des Reinigungsvorgangs freigesetzt wird.

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel können ausschließlich eines oder mehrere Enzyme in Form des beschriebenen Enzymgranulates enthalten. Alternativ können sie auch weitere hydrolytische Enzyme oder andere Enzyme in einer für die Wirksamkeit des Mittels zweckmäßigen Konzentration enthalten. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellen somit Mittel dar, die ferner eines oder mehrere weitere Enzyme umfassen, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Als weitere Enzyme bevorzugt einsetzbar sind alle Enzyme, die in dem erfindungsgemäßen Mittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine insbesondere eine Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Tannase, Xylanase, Xanthanase, β -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie

vorzugsweise deren Gemische. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Bevorzugt sind die Enzyme von 0,001 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,075 bis 3,5 Gew.-% in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, wobei jedes enthaltene Enzym in den genannten Mengenverhältnissen vorliegen kann.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein festes, insbesondere pulverförmiges Waschmittel, das neben dem Enzymgranulat vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die vorzugsweise ausgewählt sind aus den folgenden:

- (a) Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5-30 Gew.-%
- (b) Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalkoholpolyglycoether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5–15 Gew.-%
- (c) Gerüststoffe, wie z.B. Polycarboxylat, Natriumcitrat, in Mengen von z.B. 0-70 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,5-60 Gew.-%, vorzugsweise 0,75–55 Gew.-%, insbesondere 1–40 Gew.-%,
- (d) Alkalien, wie z.B. Natriumcarbonat, in Mengen von z.B. 0-35 Gew.-% vorteilhafterweise 1–33 Gew.-%, vorzugsweise 2–30 Gew.-%, insbesondere 5–25 Gew.-%,
- (e) Bleichmittel, wie z.B. Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, in Mengen von z.B. 1-30 Gew.-% vorteilhafterweise 1–25 Gew.-%, vorzugsweise 1–20 Gew.-%,
- (f) Korrosionsinhibitoren, z.B. Natriumsilicat, in Mengen von z.B. 0-15 Gew.-%, vorteilhafterweise 1–14 Gew.-%, vorzugsweise 2–12 Gew.-%, insbesondere 3-11 Gew.-%,
- (g) Stabilisatoren, z.B. Phosphonate, vorteilhafterweise 0–5 Gew.-%,
- (h) Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine vorteilhafterweise 0–4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–3 Gew.-%, insbesondere 0,2–2 Gew.-%,
- (i) ggfs. weitere Enzyme, z.B. Protease, Amylase, Cellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Lipase, vorteilhafterweise 0–8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–6 Gew.-%, insbesondere 0,3–4 Gew.-%,
- (j) Vergrauungsinhibitor, z.B. Carboxymethylcellulose, vorteilhafterweise 0–2 Gew.-%,
- (k) Verfärbungsinhibitor, z.B. Polyvinylpyrrolidon-Derivate, z.B. 0–2 Gew.-%,
- (l) Stellmittel, z.B. Natriumsulfat, vorteilhafterweise 0–70 Gew.-%,
- (m) Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, vorteilhafterweise 0–0,4 Gew.-%, insbesondere 0,1–0,3 Gew.-%,
- (n) ggf. Riechstoffe
- (o) ggf. Wasser
- (p) ggf. Seife
- (q) ggf. Bleichaktivatoren
- (r) ggf. Cellulosderivate
- (s) ggf. Schmutzabweiser,

Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel festförmig, insbesondere teilchenförmig und enthält neben dem Enzymgranulat noch 0 Gew.-% bis 55 Gew.-% Gerüststoffe, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Niotensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel, 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator und 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-% Stellmittel, insbesondere Alkalisulfat, sowie ggfs. bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 5 Gew.-% weiteres Enzym, vorzugsweise teilchenförmig konfektioniertes Enzym, insbesondere Protease, Lipase, Amylase, Cellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym und/oder Oxidoreduktase. Diese Ausführungsform kann optional auch frei von Bleichmittel und Bleichaktivator sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in flüssiger Form vor, vorzugsweise in Gelform. Bevorzugte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel haben Wassergehalte von z.B. 1,5-95 Gew.-%, vorzugsweise 20-80 Gew.-% und insbesondere 20-70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Im Falle von flüssigen Konzentraten kann der Wassergehalt auch besonders gering sein, z.B. ≤ 30 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 20 Gew.-%, insbesondere ≤ 15 Gew.-%, wie z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, betragen, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Die flüssigen Mittel können auch nichtwässrige Lösungsmittel enthalten.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein flüssiges, insbesondere gelförmiges Waschmittel, das neben dem Enzymgranulat vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die vorzugsweise ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5-40 Gew.-%
- Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalkoholpolyglycoether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5–25 Gew.-%
- Gerüststoffe, wie z.B. Polycarboxylat, Natriumcitrat, vorteilhafterweise 0-25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–22 Gew.-%, insbesondere 0,1–15 Gew.-%,
- Schauminhibitor, z.B. Siliconöle, Paraffine, in Mengen von z.B. 0-10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–2 Gew.-%, insbesondere 1–3 Gew.-%,
- ggfs. weitere Enzyme, z.B. Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Lipase, in Mengen von z.B. 0-10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–6 Gew.-%, insbesondere 0,3–4,4 Gew.-%,
- Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, in Mengen von z.B. 0-1 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–0,3 Gew.-%, insbesondere 0,1–0,4 Gew.-%,
- ggf. Riechstoffe
- Wasser

- ggf. Seife, in Mengen von z.B. 0-25 Gew.-%, vorteilhafterweise 1-20 Gew.-%, vorzugsweise 2-15 Gew.-%, insbesondere 3-10 Gew.-%,
- ggf. Lösungsmittel (vorzugsweise Alkohole), vorteilhafterweise 0-25 Gew.-%, vorzugsweise 1-20 Gew.-%, insbesondere 2-15 Gew.-%, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Ein besonders bevorzugtes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel enthält dabei neben dem Enzymgranulat zumindest Aniontenside in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, nichtionische Tenside in Mengen von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, Enzyme sowie Wasser.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmitteltabletten können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10

Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 17 [Gew.-%]	Rezeptur 18 [Gew.-%]	Rezeptur 19 [Gew.-%]	Rezeptur 20 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0 bis 2	0,0025 bis 1	0 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 21 [Gew.-%]	Rezeptur 22 [Gew.-%]	Rezeptur 23 [Gew.-%]	Rezeptur 24 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ^{1a}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0 bis 2	0,0025 bis 1	0 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0 bis 2	0,0025 bis 1	0 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 29 [Gew.-%]	Rezeptur 30 [Gew.-%]	Rezeptur 31 [Gew.-%]	Rezeptur 32 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ^{1b}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0 bis 2	0,0025 bis 1	0 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

- ¹ ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, in der
- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70; und
 - M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 , wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen

- ^{1a} ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ eingesetzt wird, in der
- R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

- ^{1b} ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ eingesetzt wird, in der

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen
 - ² ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;
 - ³ ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate
 - ^{3a} ein anionisches Polymer C, umfassend
 - i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
 - iii) gegebenenfalls nichtionische Monomer(e).
 - * „--“ bedeutet: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil
 - ** Das Enzym wird als entsprechendes Enzymgranulat eingesetzt. Insbesondere handelt es sich bei dem Enzym um eine Protease, Amylase, Cellulase, Lipase, Mannanase, ein Pektin-spaltendes Enzym oder eine Lipase oder Mischungen hiervon, insbesondere eine Protease und/oder eine Amylase.
- Misc: sonstige weitere Inhaltsstoffe

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmitteltabletten weisen Rezepturen auf wie vorstehend angegeben und enthalten ferner von 0,1 bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Partikel.

Ein weiteres bevorzugtes erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel ist ein flüssiger Weichspüler, der neben dem Enzymgranulat vorzugsweise Komponenten enthalten kann, die ausgewählt sind aus den folgenden:

- Kationische Tenside, wie insbesondere Esterquats, z.B. in Mengen von 5-30 Gew.-%,
- Cotenside, wie insbesondere Glycerolmonostearat, Stearinsäure, Fettalkohole und/oder Fettalkoholethoxylate, z.B. in Mengen von 0-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-4 Gew.-%,
- Emulgatoren, wie insbesondere Fettaminethoxylate, z.B. in Mengen von 0-4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-3 Gew.-%,
- ggf. weitere Riechstoffe
- ggf. Farbstoffe, vorzugsweise im ppm-Bereich
- Lösemittel, wie insbesondere Wasser, z.B. in Mengen von 60-90 Gew.-%, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Ein besonders bevorzugter flüssiger Weichspüler enthält dabei neben mindestens einem kationischen Tensid das Enzymgranulat in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 12 Gew.-% sowie Wasser.

Beispiel

Ermittlung der Lagerstabilität eines erfindungsgemäßen Waschmittels

Als Waschmittel-Basisrezeptur diente ein pulverförmiges Waschmittel mit folgender Zusammensetzung:

Anionisches Tensid (Alkylbenzolsulfonat LAS)	10	Gew.-%
Nichtionisches Tensid (Lutensol® AO7)	3	Gew.-%
Seife	1	Gew.-%
Na-Carbonat	21	Gew.-%
Phosphonat (HEDP)	1	Gew.-%
Polyacrylsäure, Na-Salz	2,5	Gew.-%
Silikate	5	Gew.-%
Natriumsulfat	38	Gew.-%
Na-Percarbonat	12	Gew.-%
TAED	3	Gew.-%
Carboxymethylcellulose	1	Gew.-%
Soil-release-Wirkstoff (Texcare SRA 300F)	0,5	Gew.-%
Optischer Aufheller	0,3	Gew.-%
Anti-Schaummittel, Duftstoffe (insgesamt)	1	Gew.-%
Enzymgranulat (Amylase)	0,2	Gew.-%
Weitere Enzyme (Protease, Cellulase, Mannanase, Lipase) ad 100 Gew.-%		

Als Enzymgranulat wurden verschiedene Enzymgranulate für die verschiedenen Versuchsansätze eingearbeitet wie nachstehend angegeben. Bei dem in den Granulaten enthaltenden Enzym handelte es sich um die Amylase Stainzyme Plus® (Firma Novozymes).

Ansatz 1: Waschmittel mit Enzymgranulat Stainzyme Plus® 12 T (Firma Novozymes)

Ansatz 2: erfindungsgemäßes Waschmittel mit einem Enzymgranulat, das folgende Zusammensetzung aufwies (alle Angaben in Gew.-% (w/w), bezogen auf das Gesamtgranulat):

Natriumsulfat	71
Amylase (Trockensubstanzgehalt)	6
Cellulose	8
Calciumcarbonat	6
Titandioxid	3

Sucrose	3
Dextrin	2
Polyethylenglykol	0,8
Kaolin	0,4

Die Waschmittel gemäß der jeweiligen Ansätze 1 und 2 wurden hinsichtlich ihrer Lagerstabilität überprüft. Hierfür wurden die Waschmittel bei einer Temperatur von 30°C für den jeweils angegebenen Zeitraum gelagert und die jeweilige amylolytische Restaktivität bestimmt. Unter definierten Reaktionsbedingungen (Tris-maleatpuffer pH 6,5, 50°C, 15 min) wurden die zu untersuchenden Proben mit 0,67% Stärke (löslich, vorbehandelt nach Zulkowsky (behandelt mit Glycerin bei 190°C)) inkubiert. Durch Zugabe von Dinitrosalicylsäure und Erhitzen auf 100°C wurde diese durch Glukose und andere reduzierende Zucker unter alkalischen Bedingungen zu einem orangeroten Farbstoff reduziert, was nach Beendigung der Reaktion photometrisch bei 540 nm bestimmt wurde. Die der Färbung entsprechende Menge des freigesetzten Zuckers ist dabei ein Maß für die Enzymaktivität (vgl. Sumner et al., J. Biol. Chem., 1921, 47 & 1924, 62). Die erhaltenen amylolytischen Restaktivitäten sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Waschmittel gemäß	Anfang	4 Wochen	8 Wochen
Ansatz 1	100%	32%	0%
Ansatz 2	100%	96%.	64%

Es wird deutlich, dass erfindungsgemäße Waschmittel eine verbesserte enzymatische Restaktivität und damit Lagerstabilität aufweisen im Vergleich mit dem Kontrollwaschmittel des Ansatzes 1.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend ein Enzymgranulat, wobei das Granulat neben dem Enzym folgende Komponenten umfasst:
 - (a) 68-90 Gew.-% (w/w) Sulfat, insbesondere Alkalimetallsulfat, besonders bevorzugt Natriumsulfat,
 - (b) 0,1-10,5 Gew.-% (w/w) Polyethylenglykol,
 - (c) 0,5-14,5 Gew.-% (w/w) Granulierhilfsmittel.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Enzymgranulat in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% (w/w) enthält.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cellulose, Schichtsilikat, insbesondere Bentonit oder Smectit, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Traganth, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup, Polyacrylat, Polymethacrylat, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon, insbesondere Cellulose.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzym in einer Menge von 2-30 Gew.-% (w/w) in dem Enzymgranulat vorliegt.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat ferner ein Farbpigment umfasst, vorzugsweise Titandioxid, insbesondere in einer Menge von 2-6 Gew.-% (w/w).
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat ferner Kaolin umfasst, insbesondere in einer Menge von 0,1-2,5 Gew.-% (w/w).
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat im Wesentlichen frei von Carbonat ist.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Enzymgranulat mindestens einen Kern und mindestens eine den Kern umgebende Umhüllung aufweist.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe Tensid, Builder (Gerüststoff), Bleichmittel, Bleichaktivator, optischer Aufheller, Schauminhibitor, soil-release-Wirkstoff, Farbübertragungsinhibitor, Vergrauungsinhibitor, organisches Lösungsmittel, Säure oder Base.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es in fester Form vorliegt, insbesondere als rieselfähiges Pulver oder als Formkörper, oder dass es in flüssiger, gelförmiger oder pastöser Form vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/386 C11D3/37 C11D3/04 C11D17/06
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/32612 A1 (GENENCOR INT [US]) 1 July 1999 (1999-07-01) page 2, lines 12-19; claims 1-27; examples 2-5; table 1 page 3, lines 9-12 page 5, lines 24-28	1-10
Y	US 2004/033927 A1 (SIMONSEN OLE [DK] ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) paragraphs [0002], [0011] - [0016], [0024] - [0027], [0037] - [0058], [0069] - [0079], [0165], [0169] - [0209]; claims 1-23,26,27; examples 1-8 ----- -/--	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search 25 July 2012	Date of mailing of the international search report 01/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Klier, Erich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056613

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2006 018780 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25 October 2007 (2007-10-25) cited in the application paragraphs [0018] - [0022], [0034], [0302] - [0304], [0314], [0318]; example E5c -----	1-10
Y	US 3 607 653 A (ZIFFER JACK ET AL) 21 September 1971 (1971-09-21) column 1, lines 29-31; claims 1-5; examples I-XVI -----	1-10
Y	WO 2005/108539 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BAUR DIETER [ES]; KUCKA LARS [DE]; RAEHSE WILFRIED []) 17 November 2005 (2005-11-17) page 1, paragraph 1; claims 1-12 page 6, paragraphs 2,6 page 7, paragraph 1 page 8, paragraph 5 page 14, paragraph 2 page 16, paragraph 2 page 22, paragraph 2 -----	1-10
Y	EP 1 953 216 A1 (KAO CORP [JP]) 6 August 2008 (2008-08-06) paragraphs [0001], [0018] - [0022] -----	1-10
Y	GB 1 297 461 A (KALI-CHEMIE AG) 22 November 1972 (1972-11-22) page 1, lines 61-67; claims 1-20; example 4 page 2, lines 20-40 page 3, lines 13-22 -----	1-10
X	WO 2009/102770 A1 (DANISCO US INC GENENCOR DIV [US]; BECKER NATHANIEL T [US]; CHRISTENSEN) 20 August 2009 (2009-08-20) -----	1-10
Y	paragraphs [0002], [0003], [0024], [0025], [0029], [0045], [0059], [0060]; example 8; table 10 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932612	A1	01-07-1999	AU 2005299 A
			EP 1021525 A1
			US 2002001835 A1
			WO 9932612 A1
US 2004033927	A1	19-02-2004	NONE
DE 102006018780	A1	25-10-2007	AT 529499 T
			DE 102006018780 A1
			EP 2007863 A1
			ES 2373994 T3
			JP 2009534493 A
			US 2009156454 A1
			WO 2007122126 A1
US 3607653	A	21-09-1971	BE 736064 A
			CH 516601 A
			DE 1935233 A1
			DK 132327 A
			DK 132327 B
			FR 2017947 A1
			GB 1222785 A
			NL 6910853 A
			US 3607653 A
WO 2005108539	A1	17-11-2005	CN 1984985 A
			DE 102004021384 A1
			EP 1740684 A1
			JP 2007535597 A
			US 2007111920 A1
			WO 2005108539 A1
EP 1953216	A1	06-08-2008	EP 1953216 A1
			US 2009163398 A1
			WO 2007058333 A1
GB 1297461	A	22-11-1972	BE 767221 A1
			CH 553848 A
			DE 2030531 A1
			ES 386229 A1
			FR 2095634 A5
			GB 1297461 A
			NL 7107156 A
WO 2009102770	A1	20-08-2009	AU 2009214868 A1
			CA 2714751 A1
			CN 101946000 A
			EP 2240579 A1
			JP 2011512137 A
			KR 20100123694 A
			NZ 586750 A
			RU 2010137979 A
			US 2011065163 A1
			WO 2009102770 A1

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/386 C11D3/37 C11D3/04 C11D17/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/32612 A1 (GENENCOR INT [US]) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Seite 2, Zeilen 12-19; Ansprüche 1-27; Beispiele 2-5; Tabelle 1 Seite 3, Zeilen 9-12 Seite 5, Zeilen 24-28	1-10
Y	US 2004/033927 A1 (SIMONSEN OLE [DK] ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Absätze [0002], [0011] - [0016], [0024] - [0027], [0037] - [0058], [0069] - [0079], [0165], [0169] - [0209]; Ansprüche 1-23,26,27; Beispiele 1-8 ----- -/--	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
25. Juli 2012	01/08/2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Klier, Erich	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2006 018780 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25. Oktober 2007 (2007-10-25) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0018] - [0022], [0034], [0302] - [0304], [0314], [0318]; Beispiel E5c -----	1-10
Y	US 3 607 653 A (ZIFFER JACK ET AL) 21. September 1971 (1971-09-21) Spalte 1, Zeilen 29-31; Ansprüche 1-5; Beispiele I-XVI -----	1-10
Y	WO 2005/108539 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BAUR DIETER [ES]; KUCKA LARS [DE]; RAEHSE WILFRIED []) 17. November 2005 (2005-11-17) Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-12 Seite 6, Absätze 2,6 Seite 7, Absatz 1 Seite 8, Absatz 5 Seite 14, Absatz 2 Seite 16, Absatz 2 Seite 22, Absatz 2 -----	1-10
Y	EP 1 953 216 A1 (KAO CORP [JP]) 6. August 2008 (2008-08-06) Absätze [0001], [0018] - [0022] -----	1-10
Y	GB 1 297 461 A (KALI-CHEMIE AG) 22. November 1972 (1972-11-22) Seite 1, Zeilen 61-67; Ansprüche 1-20; Beispiel 4 Seite 2, Zeilen 20-40 Seite 3, Zeilen 13-22 -----	1-10
X	WO 2009/102770 A1 (DANISCO US INC GENENCOR DIV [US]; BECKER NATHANIEL T [US]; CHRISTENSEN) 20. August 2009 (2009-08-20) Absätze [0002], [0003], [0024], [0025], [0029], [0045], [0059], [0060]; Beispiel 8; Tabelle 10 -----	1-10
Y		1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932612	A1	01-07-1999	AU 2005299 A
			EP 1021525 A1
			US 2002001835 A1
			WO 9932612 A1
US 2004033927	A1	19-02-2004	KEINE
DE 102006018780	A1	25-10-2007	AT 529499 T
			DE 102006018780 A1
			EP 2007863 A1
			ES 2373994 T3
			JP 2009534493 A
			US 2009156454 A1
			WO 2007122126 A1
US 3607653	A	21-09-1971	BE 736064 A
			CH 516601 A
			DE 1935233 A1
			DK 132327 A
			DK 132327 B
			FR 2017947 A1
			GB 1222785 A
			NL 6910853 A
			US 3607653 A
WO 2005108539	A1	17-11-2005	CN 1984985 A
			DE 102004021384 A1
			EP 1740684 A1
			JP 2007535597 A
			US 2007111920 A1
			WO 2005108539 A1
EP 1953216	A1	06-08-2008	EP 1953216 A1
			US 2009163398 A1
			WO 2007058333 A1
GB 1297461	A	22-11-1972	BE 767221 A1
			CH 553848 A
			DE 2030531 A1
			ES 386229 A1
			FR 2095634 A5
			GB 1297461 A
			NL 7107156 A
WO 2009102770	A1	20-08-2009	AU 2009214868 A1
			CA 2714751 A1
			CN 101946000 A
			EP 2240579 A1
			JP 2011512137 A
			KR 20100123694 A
			NZ 586750 A
			RU 2010137979 A
			US 2011065163 A1
			WO 2009102770 A1