(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 640 818 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.04.2018 Patentblatt 2018/17

(21) Anmeldenummer: **11779166.5**

(22) Anmeldetag: **31.10.2011**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/069168

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/065839 (24.05.2012 Gazette 2012/21)

(54) **STABILISIERTE FLÜSSIGE ENZYMHALTIGE TENSIDZUBEREITUNG**

STABILIZED LIQUID SURFACTANT COMPOSITION COMPRISING ENZYM

PRÉPARATION LIQUIDE D'AGENTS TENSIOACTIFS STABILISÉE ET CONTENANT DES ENZYMES

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

(30) Priorität: **15.11.2010 DE 102010043934**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.2013 Patentblatt 2013/39

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

(72) Erfinder:
- **O'CONNELL, Timothy**
  40545 Düsseldorf (DE)
- **TONDERA, Susanne**
  40597 Düsseldorf (DE)
- **WEBER, Thomas**
  41541 Dormagen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-92/19709
WO-A1-2004/009752
DE-A1-102009 000 879

- **DATABASE WPI Week 200867 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-L33046 XP002668848, & CN 101 215 555 A (UNIV TIANJIN SCI&TECHNOLOGY) 9. Juli 2008 (2008-07-09)**

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

EP 2 640 818 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen enzymhaltigen Tensidzubereitungen, wie sie zum Beispiel beim Waschen, Reinigen oder Desinfizieren Verwendung finden. Die Erfindung betrifft Verwendungen von Enzymstabilisatoren.

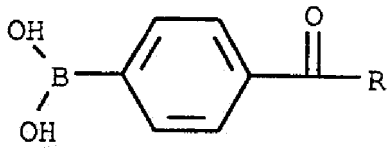
[0002] Probleme betreffend die Lagerstabilität enzymhaltiger Tensidzubereitungen, beispielsweise von Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln, sind aus dem Stand der Technik bekannt. Besonders ausgeprägt ist diese Problematik bei flüssigen enzymhaltigen Tensidzubereitungen, beispielsweise flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln. Sie büßen bereits nach kurzer Zeit ein erhebliches Maß an enzymatischer, insbesondere hydrolytischer, Aktivität ein. Die Tensidzubereitung, beispielsweise das Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, zeigt dann keine optimale Reinigungsleistung mehr. Ein Ziel bei der Entwicklung enzymhaltiger Tensidzubereitungen besteht daher darin, die enthaltenen Enzyme zu stabilisieren und sie besonders während der Lagerung und/oder während der Anwendung der Tensidzubereitung vor Denaturierung und/oder Spaltung bzw. Abbau zu schützen. Diesbezüglich sind besonders hydrolytische Enzyme und insbesondere Lipasen oder Proteasen von Interesse.

[0003] Neben anderen etablierten Enzymstabilisatoren wie beispielsweise Propylenglykol nehmen unter bereits in vergleichsweise niedriger Konzentration in Tensidzubereitungen wirksamen Enzymstabilisatoren Borsäure und Borsäurederivate eine herausragende Stellung ein. Borsäuren bzw. Borate weisen allerdings den Nachteil auf, dass sie mit anderen Inhaltsstoffen einer Tensidzubereitung, insbesondere Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelinhaltsstoffen, unerwünschte Nebenprodukte bilden, so dass diese in den betreffenden Mitteln nicht mehr für den erwünschten Reinigungszweck zur Verfügung stehen oder sogar als Verunreinigung zurückbleiben, beispielsweise auf dem Waschgut. Ferner werden Borsäuren bzw. Borate unter Umweltaspekten zunehmend als nachteilig betrachtet.

[0004] Ferner werden im Stand der Technik Boronsäurederivate als Enzymstabilisatoren vorgeschlagen. Beispielsweise offenbart die internationale Patentanmeldung WO 96/21716 A1, dass als Proteaseinhibitoren wirkende Bor- oder Boronsäurederivate geeignet sind, Enzyme in flüssigen Zubereitungen, darunter in Wasch- und Reinigungsmitteln, zu stabilisieren. Eine Auswahl von Boronsäure-Derivaten, darunter 4-Formyl-phenyl-boronsäure, als Stabilisatoren ist weiterhin offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO 96/41859 A1. Derartige Verbindungen werden ferner in der internationalen Patentanmeldung WO 2006/045310 zur Enzymstabilisierung verwendet, allerdings in festen Waschmittelriegeln. Die internationale Patentanmeldung WO 2004/009752 beschreibt Waschmittelzusammensetzungen, die spezielle Arylboronsäuren in Kombination mit Borsäure, Ameisensäure, Salzen davon oder Kombinationen davon enthalten. Aus dem Stand der Technik gehen jedoch keine Kombinationen von Enzymstabilisatoren für flüssige Tensidzubereitungen hervor, wie sie nachstehend beschrieben werden.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine flüssige Tensidzubereitung mit stabilisierten hydrolytischen Enzymen bereitzustellen. Vorzugsweise sollte die Tensidzubereitung weniger Borsäure als Enzymstabilisator enthalten.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Komponente, die Borsäure, Propylenglykol und ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



,

in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C_1-C_6 Alkyl-, eine substituierte C_1-C_6 Alkyl-, eine C_1-C_6 Alkenyl oder eine substituierte C_1-C_6 Alkenyl-Gruppe steht, in den in den Ansprüchen angegebenen Mengen umfasst, zur Stabilisierung eines hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzusammensetzung enthaltend mindestens ein Tensid.

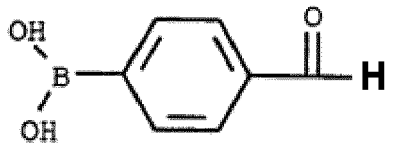
[0007] Es wurde gefunden, dass eine derartige Kombination von Borsäure, Propylenglykol und einem entsprechenden Phenylboronsäure-Derivat ein hydrolytisches Enzym, insbesondere eine Lipase oder eine Protease und hierunter insbesondere eine Lipase, in einer flüssigen Tensidzubereitung vorteilhaft stabil hält, beispielsweise in einem flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel. Die Kombination dieser Verbindungen ermöglicht es daher, in bevorzugten Tensidzubereitungen die Stabilisatoren insgesamt in geringerer Konzentration einsetzen zu können, um eine ausreichende Enzymstabilisierung zu bewirken. Ferner eröffnet sich die Möglichkeit, in bevorzugten Tensidzubereitungen weniger Borsäure als Enzymstabilisator einsetzen zu können. In weiteren bevorzugten Ausgestaltungen ist es möglich, mit einer solchen das Enzym stabilisierenden Komponente eine verbesserte Enzymstabilisierung zu bewirken.

[0008] Ferner verfügen diese Verbindungen über eine gute Wasserlöslichkeit. Daher können sie in flüssige Tensidzubereitungen, insbesondere in flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel oder in eine durch eine derartige Tensidzubereitung gebildete Wasch- bzw. Reinigungsflotte einfach eingearbeitet werden bzw. in diesen einfach ange-

wendet werden. Weiterhin wird in bevorzugten erfindungsgemäßen Ausgestaltungen ein Ausfällen während der Lagerung vermindert bzw. ganz vermieden. In weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausgestaltungen resultiert das Zusammenwirken von Borsäure, Propylenglykol und einem entsprechenden Phenylboronsäure-Derivat in einer synergistischen Enzymstabilisierung. Hierunter wird eine verbesserte Enzymstabilisierung durch die Kombination der Verbindungen im Vergleich mit der Enzymstabilisierung durch jeweils eine dieser Verbindungen alleine und auch im Vergleich mit der Summe der Einzelleistungen der Verbindungen hinsichtlich der Enzymstabilisierung verstanden.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R in dem Phenylboronsäure-Derivat eine C1-C6 Alkyl-Gruppe und hierunter weiter bevorzugt CH3, CH_3CH_2 oder $CH_3CH_2CH_2$ ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R in dem Phenylboronsäure-Derivat Wasserstoff ist.

[0010] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass das Phenylboronsäure-Derivat 4-Formyl-phenylboronsäure (4-FPBA) ist. Sie ist in nachstehender Formel angegeben:



[0011] Erfindungsgemäß eingesetzte Phenylboronsäure-Derivate können ferner weitere chemische Modifikationen am Phenylring aufweisen, insbesondere können sie einen oder mehrere Methyl-, Amino-, Nitro-, Chloro-, Fluoro-, Bromo,-Hydroxyl-, Formyl-, Ethyl-, Acetyl-, t-Butyl-, Anisyl-, Benzyl-, Trifluroacetyl-, N-hydroxysuccinimid-, t-Butyloxycarbonyl-, Benzoyl-, 4-Methylbenzyl-, Thioanizyl-, Thiocresyl-, Benzyloxymethyl-, 4-Nitrophenyl-, Benzyloxycarbonyl-, 2-Nitrobenzoyl-, 2-Nitrophenylsulphenyl-, 4-Toluenesulphonyl-, Pentafluorophenyl-, Diphenylmethyl-, 2-Chlorobenzyloxycarbonyl-, 2,4,5-trichlorophenyl-, 2-bromobenzyloxycarbonyl-, 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl-, Triphenylmethyl-, 2,2,5,7,8-pentamethyl-chroman-6-sulphonyl-Reste bzw. Gruppen oder Kombinationen hiervon enthalten.

[0012] Alle Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Teil der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente vorgesehen sind, können in allen protonierten oder deprotonierten Formen in der Tensidzubereitung vorliegen. Ferner können alle derartigen Verbindungen, insbesondere deren deprotonierte Formen, mit Kationen vergesellschaftet sein. Bevorzugte Kationen sind diesbezüglich einwertige oder mehrwertige, insbesondere zweiwertige, Kationen, insbesondere Na-Ionen (Na^+), K-Ionen (K^+), Li-Ionen (Li^+), Ca-Ionen (Ca^{2+}), Mg-Ionen (Mg^{2+}), Mn-Ionen (Mn^{2+}) und Zn-Ionen (Zn^{2+}). Besonders bevorzugt sind Na-Ionen (Na^+).

[0013] Die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente kann ausschließlich aus den genannten Verbindungen bestehen, so dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente die Kombination von Borsäure, Propylenglykol und entsprechendem Phenylboronsäure-Derivat ist. Alternativ kann die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente weitere Verbindungen umfassen, so dass die Kombination von Borsäure, Propylenglykol und entsprechendem Phenylboronsäure-Derivat ein Teil der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente ist.

[0014] In den erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitungen ist die Borsäure in einer Menge von 0,09 bis 3,5 und bevorzugt von 0,1 bis 2,49 Gew.-% enthalten.

[0015] Propylenglykol ist in einer erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung in einer Menge von 0,000001 bis 10 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,01 bis 9,5 Gew.-%, von 1 bis 9 Gew.-%, von 1,5 bis 8,5 Gew.-% und von 2 bis 8 Gew.-% enthalten.

[0016] Das Phenylboronsäure-Derivat ist in einer erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung in einer Menge von 0,001 bis 0,08 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,003 bis 0,06 Gew.-%, von 0,005 bis 0,05 Gew.-%, von 0,007 bis 0,03 Gew.-% und von 0,009 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

[0017] Ein hydrolytisches Enzym ist eine Hydrolase (E.C. 3.X.X.X) und damit ein Enzym, das Ester, Ether, Peptide, Glykoside, Säureanhydride oder C-C-Bindungen in reversibler Reaktion hydrolytisch spaltet. Das hydrolytische Enzym katalysiert daher die hydrolytische Spaltung von Stoffen gemäß A-B + $H_2O \leftrightarrow$ AH + B-OH. Hydrolasen bilden die dritte Hauptklasse der EC-Klassifikation der Enzyme. Die EC-Nummern (engl. "Enzyme Commission numbers") bilden ein numerisches Klassifikationssystem für Enzyme. Jede EC-Nummer besteht aus vier durch Punkte voneinander getrennten Zahlen, wobei die erste Ziffer eine der sechs Enzymhauptklassen bezeichnet und Hydrolasen mit E.C. 3.X.X.X entsprechend die dritte Hauptklasse darstellen. Ihre Vertreter sind Proteasen, Peptidasen, Nukleasen, Phosphatasen, Glykosidasen und Esterasen.

[0018] Das hydrolytische Enzym ist in der flüssigen Tensidzubereitung vorzugsweise in einer Menge von 1 x 10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein, enthalten. Bevorzugt ist das hydrolytische Enzym 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 der flüssigen Tensidzubereitung enthalten. Das hydrolytische Enzym kann ferner an einen

Trägerstoff kovalent oder nichtkovalent gebunden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, beispielsweise um es zusätzlich gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Die Proteinkonzentration in der Tensidzubereitung kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinolyl-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.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäß verwendete Tensidzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytische Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, ß-Glucosidase, Carrageenase oder eine Lipase oder eine Mischung ist, die mindestens zwei dieser Enzyme umfasst. Weiter bevorzugt ist das hydrolytische Enzym eine Lipase oder eine Protease. Innerhalb der Proteasen ist das hydrolytische Enzym weiter bevorzugt eine Serinprotease, noch weiter bevorzugt eine Subtilase und besonders bevorzugt ein Subtilisin. Ganz besonders bevorzugt ist das hydrolytische Enzym eine Lipase. Es hat sich gezeigt, dass Lipasen durch die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente in einer erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung besonders gut stabilisiert werden. Denn insbesondere für Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel ist die Lagerstabilität der Enzyme und insbesondere auch die von Lipasen ein generelles Problem. Entsprechendes gilt für die genannten Proteasen. Auch Proteasen werden durch die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente in einer erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung besonders gut stabilisiert.

[0020] Beispiele für Proteasen sind die Subtilisine BPN' aus Bacillus amyloliquefaciens und Carlsberg aus Bacillus licheniformis, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von dem Unternehmen Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von dem Unternehmen Novozymes vertrieben. Von der Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von dem Unternehmen Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von dem Unternehmen Danisco/Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von dem Unternehmen Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von dem Unternehmen Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von dem Unternehmen 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 WO 08/086916 und WO 07/131656. Weitere vorteilhaft einsetzbare Proteasen sind offenbart in den Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 08/007319, WO 93/18140, WO 01/44452, GB 1243784, WO 96/34946, WO 02/029024 und WO 03/057246. Weitere verwendbare Proteasen sind diejenigen, die in den Mikroorganismen Stenotrophomonas maltophilia, insbesondere Stenotrophomonas maltophilia K279a, Bacillus intermedius sowie Bacillus sphaericus natürlicherweise vorhanden sind.

[0021] Beispiele für Amylasen sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus Bacillus amyloliquefaciens oder aus Bacillus stearothermophilus sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus Bacillus licheniformis ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α-Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α-Amylase von Bacillus amyloliquefaciens wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α-Amylase aus Bacillus stearothermophilus unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Desweiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus Bacillus agaradherens (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die in den internationalen Patentanmeldungen WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938 offenbart sind. 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.

[0022] Beispiele für Cellulasen (Endoglucanasen, EG) ist 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.

[0023] Weitere bevorzugte hydrolytische Enzyme sind solche, die unter dem Begriff Glycosidasen (E.C. 3.2.1.X) zusammengefasst sind. Hierzu zählen insbesondere Arabinasen, Fucosidasen, Galactosidasen, Galactanasen, Arabico-Galactan-Galactosidasen, Mannanasen (auch bezeichnet als Mannosidasen oder Mannasen), Glucuronosidasen, Agarase, Carrageenasen, Pullulanasen, ß-Glucosidasen, Xyloglucanasen (Xylanasen), Xanthanasen und Pektin-abbauende Enzyme (Pektinasen). Bevorzugte Gylcosidasen werden auch unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst. Zu Hemicellulasen zählen insbesondere Mannanasen, Xyloglucanasen (Xylanasen), ß-Glucosidasen und Carrageenasen sowie ferner Pektinasen, Pullulanasen und ß-Glucanasen. Pektinasen sind Pektin-abbauende Enzyme, wobei die hydrolytischen Pektinabbauenden Enzyme insbesondere zugehörig sind zu den Enzymklassen EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 und EC 3.2.1.82. Zu den Pektinasen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen 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, Exopoly-α-Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder Exopolygalacturanosidase.

[0024] Beispiele für diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR® oder Pectaway® von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Namen Rohapec® B1L von dem Unternehmen AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus Bacillus subtilis gewonnene ß-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von dem Unternehmen Novozymes erhältlich. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Glycosidasen beziehungsweise Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway® von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite® von dem Unternehmen Danisco/Genencor vertrieben werden.

[0025] Beispiele für Lipasen oder Cutinasen sind die ursprünglich aus Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus) erhältlichen beziehungsweise daraus weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Eine weitere vorteilhaft einsetzbare Lipase ist unter dem Handelsnamen Lipoclean® von dem Unternehmen Novozymes erhältlich. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus Fusarium solani pisi und Humicola insolens isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von dem Unternehmen Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von dem Unternehmen Danisco/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 dem Unternehmen Gist-Brocades (inzwischen Danisco/Genencor) vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von dem Unternehmen Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von dem Unternehmen Danisco/Genencor.

[0026] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Enzyme können beispielsweise ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen Bacillus, Streptomyces, Humicola, oder Pseudomonas, stammen und/oder nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert werden, etwa durch transgene Expressionswirte, beispielsweise der Gattungen Escherichia, Bacillus, oder durch filamentöse Pilze. Es wird betont, dass es sich insbesondere auch um technische Enzympräparationen des jeweiligen Enzyms handeln kann, d.h. Begleitstoffe vorliegen können. Daher können die Enzyme zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation oder mit weiteren Stabilisatoren, konfektioniert und eingesetzt werden.

[0027] Eine Enzymstabilisierung im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn die Anwesenheit der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente bewirkt, dass eine Tensidzubereitung umfassend hydrolytisches Enzym und hydrolytisches Enzym stabilisierende Komponente (erfindungsgemäße Tensidzubereitung) nach einer Lagerung eine höhere enzymatische Aktivität des hydrolytischen Enzyms aufweist im Vergleich zu einer Kontrollzubereitung, die sich nur durch die Abwesenheit der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente von der erfindungsgemäßen Tensidzubereitung unterscheidet (Kontrolle). In der erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung ist diesbezüglich die Borsäure in einer Menge von 0,1 bis 2,49 Gew.-%, das Propylenglykol in einer Menge von 2 bis 8 Gew.-% und das Phenylboronsäure-Derivat in einer Menge von 0,009 bis 0,01 Gew.-% enthalten. Nach Lagerung weist die erfindungsgemäße Tensidzu-

bereitung daher eine höhere Restaktivität des hydrolytischen Enzyms auf im Vergleich zur Kontrolle, wobei die erfindungsgemäß verwendete Zubereitung und die Kontrolle die gleiche enzymatische Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn aufweisen, beide Zubereitungen auf die gleiche Art und Weise behandelt werden, insbesondere betreffend die Bedingungen der Lagerung und die Bestimmung der Enzymaktivität. Zunehmend bevorzugt erfolgt die Lagerung für mindestens 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen, 4 Wochen und besonders bevorzugt für 7 Wochen. Weiter bevorzugt erfolgt die Lagerung bei einer Temperatur von 20°C, 25°C oder 30°C.

[0028] 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 Proteaseaktivität wird vorzugsweise in PE (Protease-Einheiten) angegeben.

[0029] Die Lipaseaktivität wird in fachüblicher Weise bestimmt, und zwar vorzugsweise wie beschrieben in Michael C. Schotz und Arlene S. Garfinkel, "A simple lipase assay using trichloroacetic acid" (Journal of Lipid Research, Vol. 13, Seiten 824-826, November 1972). Die hier beschriebene Aktivitätsbestimmung basiert darauf, dass Enzymproben mit einer Serum-aktivierten Lösung inkubiert werden, die radioaktiv markiertes Glycerintrioleat ([2-^{3}H]Glycerintrioleat) als Substrat für die Lipase enthält (vgl. Seite 824, letzter Absatz der rechten Spalte, und Seite 825, erster Absatz der linken Spalte in der vorstehend genannten Veröffentlichung). Die Reaktion wird üblicherweise nach einer Stunde mittels Trichloressigsäure (TCA) gestoppt und anschließend zentrifugiert. Die Radioaktivität im Überstand wird ermittelt, wodurch mit Hilfe einer Standardkurve die Aktivität des Enzyms bestimmt wird.

[0030] Besonders bevorzugt wird das Vorliegen einer Enzymstabilisierung ermittelt unter Verwendung einer Lipase-haltigen flüssigen Tensidzubereitung, die für 7 Wochen bei einer Temperatur von 30°C gelagert wird, und deren lipolytische Restaktivität bestimmt wird wie vorstehend beschrieben. Ganz besonders bevorzugt wird das Vorliegen einer Enzymstabilisierung ermittelt wie im Beispiel beschrieben.

[0031] Unter einer Tensidzubereitung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jegliche Art von Zusammensetzung zu verstehen, die mindestens ein Tensid enthält. Vorzugsweise enthält eine derartige Zusammensetzung ein Tensid wie weiter unten beschrieben.

[0032] Als flüssige Tensidzubereitungen können hierbei alle flüssigen bzw. fließfähigen Darreichungsformen dienen. "Fließfähig" im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind dabei Zubereitungen, 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. Eine flüssige Tensidzubereitung im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann daher auch gelförmig oder pastenförmig sein, sie kann als homogene Lösung oder Suspension vorliegen, sowie beispielsweise versprühbar oder in sonstigen üblichen Darreichungsformen konfektioniert sein.

[0033] Eine erfindungsgemäß verwendete flüssige Tensidzubereitung kann als solche oder nach Verdünnen mit Wasser eingesetzt werden, insbesondere zur Reinigung von Textilien und/oder harten Oberflächen. Eine solche Verdünnung kann leicht hergestellt werden, indem eine abgemessene Menge der Tensidzubereitung in einer weiteren Menge Wasser verdünnt wird in bestimmten Gewichtsverhältnissen von Tensidzubereitung : Wasser und optional diese Verdünnung geschüttelt wird, um eine gleichmäßige Verteilung der Tensidzubereitung im Wasser sicherzustellen. Mögliche Gewichts- oder Volumenverhältnisse der Verdünnungen sind von 1:0 Tensidzubereitung : Wasser bis 1:10000 oder 1:20000 Tensidzubereitung : Wasser, vorzugsweise von 1:10 bis 1:2000 Tensidzubereitung : Wasser.

[0034] Eine Tensidzubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann daher auch die Wasch- bzw. Reinigungsflotte selbst sein. Unter Wasch- bzw. Reinigungsflotte wird diejenige das Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltende Gebrauchslösung verstanden, die auf Textilien oder Gewebe (Waschflotte) bzw. harte Oberflächen (Reinigungsflotte) einwirkt und damit mit den auf Textilien bzw. Geweben oder harten Oberflächen vorhandenen Anschmutzungen in Kontakt kommt. Üblicherweise entsteht die Wasch- bzw. Reinigungsflotte, wenn der Wasch- oder Reinigungsvorgang beginnt und das Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise in einer Waschmaschine oder in einem anderen geeigneten Behältnis mit Wasser verdünnt wird.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Tensidzubereitung ein Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel. Zu den Waschmitteln zählen alle denkbaren Waschmittelarten, insbesondere Waschmittel für Textilien, Teppiche oder Naturfasern. Sie können für die manuelle und/oder auch die maschinelle Anwendung vorgesehen sein. Zu den Waschmitteln zählen ferner Waschhilfsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel hinzudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen. Zu den Reinigungsmitteln werden alle, ebenfalls

in sämtlichen genannten Darreichungsformen vorkommenden Mittel zur Reinigung und/oder Desinfektion harter Oberflächen, manuelle und maschinelle Geschirrspülmittel, Teppichreiniger, Scheuermittel, Glasreiniger, WC-Duftspüler, usw. gezählt. Textilvor- und Nachbehandlungsmittel sind schließlich auf der einen Seite solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen, auf der anderen Seite solche, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet. Desinfektionsmittel sind beispielsweise Händedesinfektionsmittel, Flächendesinfektionsmittel und Instrumentendesinfektionsmittel, die ebenfalls in den genannten Darreichungsformen vorkommen können. Ein Desinfektionsmittel bewirkt vorzugsweise eine Keimreduktion um einen Faktor von mindestens 10^4, das heißt dass von ursprünglich 10.000 vermehrungsfähigen Keimen (so genannte koloniebildende Einheiten - KBE) nicht mehr als ein Einziger überlebt, wobei Viren diesbezüglich nicht als Keime gelten, da sie kein Zytoplasma und keinen eigenen Stoffwechsel aufweisen. Bevorzugte Desinfektionsmittel bewirken eine Keimreduktion um einen Faktor von mindestens 10^5.

[0036] Als Tensid(e) können anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der flüssigen Tensidzubereitung liegt vorzugsweise unterhalb von 60 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 45 Gew.-%, bezogen auf die gesamte flüssige Tensidzubereitung.

[0037] Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0038] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C_{16-18}-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält die Tensidzubereitung einen C_{12-18}-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C_{13-15}-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0039] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt bevorzugt 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung.

[0040] Neben den nichtionischen Tensiden kann die Tensidzubereitung auch anionische Tenside enthalten. Als anionisches Tensid werden vorzugsweise Sulfonate, Sulfate, Seifen, Alkylphosphate, anionische Silikontenside und Mischungen daraus eingesetzt.

[0041] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C_{12-18}-Alkansulfonate und die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0042] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0043] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0044] Auch bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen,

wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0045] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin oder Methylethylamin.

[0046] Der Gehalt einer Tensidzubereitung an anionischen Tensiden kann 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung, betragen.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform ist die Tensidzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoff (Builder), nichtwässriges Lösungsmittel, Säure, wasserlösliches Salz, Verdickungsmittel, desinfizierender Inhaltsstoff sowie Kombinationen hiervon.

[0048] Das Hinzufügen von einem oder mehreren der weiteren Inhaltsstoff(e) erweist sich als vorteilhaft, da hierdurch eine weiter verbesserte Reinigungsleistung und/oder Desinfektion erreicht wird. Vorzugsweise beruht die verbesserte Reinigungsleistung und/oder Desinfektion auf einem synergistischen Zusammenwirken von mindestens zwei Inhaltsstoffen. Insbesondere durch die Kombination des hydrolytischen Enzyms, vorzugsweise einer Lipase oder einer Protease, insbesondere einer Lipase, mit einem der nachstehend beschriebenen Gerüststoffe (Builder) und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen nichtwässrigen Lösungsmittel und/oder mit einer der nachfolgend beschriebenen Säuren und/oder mit einem der nachstehend beschriebenen wasserlöslichen Salze und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen Verdickungsmittel und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen desinfizierenden Inhaltsstoffen kann eine solche Synergie erreicht werden.

[0049] Als Gerüststoffe (Builder), die in der Tensidzubereitung enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0050] Organische Gerüststoffe, welche in der Tensidzubereitung vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0051] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0052] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0053] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0054] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymere mit einer Molmassen von 1.000 bis 5.000 g / mol bevorzugt in der flüssigen Tensidzubereitung eingesetzt.

[0055] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen Mw der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0056] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Tensidzubereitungen eingesetzt.

[0057] Die erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitungen sind flüssig und enthalten vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Daneben oder alternativ können der Tensidzubereitung nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lö-

sungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Di-isopropylenglykolmonomethylether, Diisopropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass die Tensidzubereitung ein Polyol als nichtwässriges Lösungsmittel enthält. Das Polyol kann insbesondere Glycerin, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und/oder Dipropylenglycol umfassen. Insbesondere bevorzugt enthält die Tensidzubereitung eine Mischung aus einem Polyol und einem einwertigen Alkohol. Nichtwässrige Lösungsmittel können in der Tensidzubereitung in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und eingesetzt werden.

[0058] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Tensidzubereitungen system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Tensidzubereitungen in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0059] Eine Tensidzubereitung im Sinne der Erfindung kann weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze enthalten, die beispielsweise zur Viskositätseinstellung dienen. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln. Einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben. Einsetzbare organische Salze sind beispielsweise farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat sowie Gemische derselben.

[0060] Zur Verdickung kann eine erfindungsgemäß verwendete Tensidzubereitung ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Bevorzugt ist das Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Xanthan, Guar, Carrageenan, Agar-Agar, Gellan, Pektin, Johannisbrotkernmehl und Mischungen daraus. Diese Verbindungen sind auch in Gegenwart von anorganischen Salzen effektive Verdickungsmittel. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Tensidzubereitung Xanthan als Verdickungsmittel, da Xanthan auch in Gegenwart von hohen Salzkonzentrationen effektiv verdickt und eine makroskopische Auftrennung der kontinuierlichen Phase verhindert. Zusätzlich stabilisiert das Verdickungsmittel die kontinuierliche, tensidarme Phase und verhindert eine makroskopische Phasenseparation.

[0061] Alternativ oder ergänzend können auch (Meth)Acrylsäure(co)polymere als Verdickungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Acryl- und Methacryl(co)polymere umfassen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß "International Dictionary of Cosmetic Ingredients" der "The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)": Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind unter anderem unter den Handelsnamen Polygel® und Carbopol® erhältlich. Weiterhin sind beispielsweise folgende Acrylsäure-Copolymere geeignet: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), die beispielsweise unter den Handelsnamen Aculyn®, Acusol® oder Tego® Polymer erhältlich sind; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30}-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C_{10-30} Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind. Weitere geeignete Polymere sind (Meth)Acrylsäure(co)polymere des Typs Sokalan®.

[0062] Es kann bevorzugt sein, dass die erfindungsgemäß verwendete Tensidzubereitung ein (Meth)Acrylsäure(co)polymer in Kombination mit einem weiteren Verdickungsmittel, vorzugsweise Xanthan, enthält. Die Tensidzubereitung kann 0,05 bis 1,5 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung, Verdickungsmittel enthalten. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

[0063] Unter einem desinfizierenden Inhaltsstoff werden insbesondere Inhaltsstoffe verstanden, die eine antimikrobielle oder antivirale Wirksamkeit besitzen, also Keime abtöten. Die keimabtötende Wirkung ist dabei abhängig von dem Gehalt des desinfizierenden Inhaltsstoffes in der Tensidzubereitung, wobei die keimabtötende Wirkung mit abnehmen-

dem Gehalt an desinfizierendem Inhaltsstoff bzw. zunehmender Verdünnung der Tensidzubereitung abnimmt.

[0064] Ein bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Ethanol oder Propanol. Diese einwertigen Alkohole werden aufgrund ihrer Lösemitteleigenschaften und ihrer keimtötenden Wirkung häufig in Desinfektionsmitteln und auch in Reinigungsmitteln allgemein eingesetzt. Dabei umfasst der Begriff "Propanol" sowohl das 1-Propanol (n-Propanol) als auch das 2-Propanol ("Isopropanol"). Ethanol und/oder Propanol ist beispielsweise in einer Menge von insgesamt 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten. Ein weiterer bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Teebaumöl. Hierbei handelt es sich um das ätherische Öl des Australischen Teebaums (Melaleuca alternifolia), einem in New South Wales und Queensland beheimateten immergrünen Strauch aus der Gattung Myrtenheiden (Melaleuca), sowie weiterer Teebaum-Arten aus verschiedenen Gattungen (z.B. Baeckea, Kunzea und Leptospermum) in der Familie der Myrtengewächse (Myrtaceae). Das Teebaumöl wird durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern und Zweigspitzen dieser Bäume gewonnen und ist ein Gemisch aus ca. 100 Substanzen; zu den Hauptbestandteilen zählen (+)-Terpinen-4-ol, α-Terpinen, Terpinolen, Terpineol, Pinen, Myrcen, Phellandren, p-Cymen, Limonen und 1,8-Cineol. Teebaumöl ist beispielsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, in der viruziden Behandlungslösung enthalten. Ein weiterer bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Milchsäure. Die Milchsäure oder 2-Hydroxypropionsäure ist ein Gärungsprodukt, das von verschiedenen Mikroorganismen erzeugt wird. Sie ist schwach antibiotisch aktiv. Milchsäure ist beispielsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten.

[0065] Weitere desinfizierende Inhaltsstoffe sind beispielsweise Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore und Peroxide. Hierunter bevorzugte Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoeesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyldi-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Bevorzugte oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Weiterhin können auch desinfizierende ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung der viruziden Behandlungslösung sorgen. Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, PeroxoVerbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit sowie Gemische derselben. Ein solcher weiterer desinfizierender Inhaltsstoff ist beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten.

[0066] Flüssige erfindungsgemäß verwendete Tensidzubereitungen 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.

[0067] Erfindungsgemäß verwendete Tensidzubereitungen können nur das hydrolytische Enzym enthalten wie beschrieben. Alternativ können sie auch weitere hydrolytische Enzyme oder andere Enzyme in einer für die Wirksamkeit der Tensidzubereitung zweckmäßigen Konzentration enthalten. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellen somit Verwendungen von Tensidzubereitungen 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 einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase, Xyloglucanase, ß-Glucosidase, Pektinase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie deren Gemische. Weitere Enzyme sind in der Tensidzubereitung vorteilhafterweise jeweils in einer Gesamtmenge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein enthalten. Bevorzugt ist jedes weitere Enzym von 0,0001-1% und weiter bevorzugt von 0,0005-0,5%, 0,001 bis 0,1% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,06 Gew.-%, in erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen enthalten, bezogen auf aktives Protein. Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Tensidzubereitung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig. Ganz besonders bevorzugt liegt ein solcher Synergismus vor zwischen einer enthaltenen Lipase und einem weiteren Enzym eines erfindungsgemäßen Mittels, darunter insbesondere zwischen der Lipase und einer Protease und/oder einer Amylase und/oder einer Mannanase und/oder einer Cellulase und/oder einer Pektinase. Synergistische Effekte können nicht nur zwischen verschiedenen Enzymen, sondern auch zwischen einem oder mehreren Enzymen und weiteren Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Tensidzubereitung auftreten.

[0068] In einer erfindungsgemäß verwendeten Tensidzubereitung kann die das hydrolytische Enzym stabilisierende

Komponente ferner mindestens einen weiteren Enzymstabilisator umfassen. Alternativ kann auch eine oder zwei, vorzugsweise eine, der Verbindungen, die als Teil der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente vorgesehen sind, also Borsäure, Propylenglykol oder ein entsprechendes Phenylboronsäure-Derivat, durch einen weiteren Enzymstabilisator ersetzt werden. Beispielsweise ist oder umfasst ein derartiger weiterer Enzymstabilisator ein Polyol, insbesondere Glycerin oder 1,2-Ethylenglykol, einen Zucker oder Zuckeralkohol, ein Borsäurederivat, insbesondere aromatische Borsäureester, wie sie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/119709 und WO 92/19708 offenbart sind, ein Antioxidans, Glycerinsäure, Calciumionen oder Calciumverbindungen, Lactat oder ein Lactatderivat, Sulfonylharnstoff, Imidazoliumsalz, 3,4-Dichlorisocoumarin, 4-(2-Aminoethyl)benzensulfonylfluorid-Hydrochlorid, 4-Amidinophenylmethansulfonylfluorid-Hydrochlorid, Antipaindihydrochlorid, Benzamidin-Hydrochlorid, Gabexatemesylat, Trifluoroacetat, Leupeptin, Chymostatin oder ein Peptid der Formel B2-B1-B0-R, worin R für Wasserstoff, $-CH_3$, $-CX_3$, CHX_2 oder CH_2X steht und worin X ein Halogenatom ist, B0 ein Phenylalanin-Rest mit einem -OH Substituenten an der p-Position und/oder an der m-Position ist, B1 ein einzelner Aminosäurerest ist, und B2 aus einem oder mehreren Aminosäureresten besteht, optional mit einem derivatisierten N-Terminus, vorzugsweise derart, dass sich am N-Terminus eine Schutzgruppe befindet. Ferner kann es sich um eine oder mehrere derjenigen enzymstabilisierenden Verbindungen handeln, die in den internationalen Patentanmeldungen WO 07/113241 A1 oder WO 02/008398 A1 offenbart sind. Das Zusammenwirken von einer erfindungsgemäß vorgesehenen das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente und dem weiteren Enzymstabilisator resultiert vorzugsweise in einer synergistischen Enzymstabilisierung.

[0069] Der weitere Enzymstabilisator liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 0,000001 bis 10 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,00001 bis 5,5 Gew.-%, von 0,000035 bis 4,5 Gew.-%, von 0,00007 bis 3,5 Gew.-% und von 0,0001 bis 2,5 Gew.-% in der Tensidzubereitung vor.

Wie vorstehend ausgeführt bewirken diese Komponenten eine vorteilhafte Stabilisierung des hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Phenylboronsäure-Derivat um 4-Formyl-phenyl-boronsäure (4-FPBA). Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydrolytischen Enzym um eine Lipase oder um eine Protease, insbesondere um eine Lipase.

[0070] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die hierin für Tensidzubereitungen beschrieben sind, sind auch auf die Verwendungen gemäß der Erfindung anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die erfindungsgemäße Verwendung gilt.

Bevorzugt erfolgt ein Verfahren, in denen die hierin beschriebenen Komponenten zur Stabilisierung eines hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung eingesetzt werden, in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und 60°C, insbesondere zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C, zwischen 10°C und 30°C und besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C. Thermostabile hydrolytische Enzyme könnten selbst bei noch höheren Temperaturen als 60°C solchen Verfahren angewendet werden, beispielsweise bis 70°C oder 75°C. Der pH-Wert, bei dem ein solches Verfahren vorteilhafterweise durchgeführt wird, kann abhängig sein von dem zu behandelnden Gegenstand. Beispielsweise weist eine Tensidzubereitung, die auf einem Reinigungsmittel für Toiletten basiert, vorteilhafterweise einen sauren pH-Wert auf, beispielsweise einen pH-Wert zwischen pH2 und pH5. Eine Tensidzubereitung, die auf einem Textilwaschmittel oder einem Reinigungsmittel für sonstige harte Oberflächen basiert, weist vorteilhafterweise einen leicht sauren, neutralen oder alkalischen pH-Wert auf, beispielsweise einen pH-Wert zwischen pH6 und pH11 oder zwischen pH7 und pH10. Eine Tensidzubereitung, die auf einem Handgeschirrspülmittel basiert, weist beispielsweise einen pH Wert zwischen pH6,5 und pH8 auf. Folglich ist es vorteilhaft, ein entsprechendes Verfahren auch bei diesen jeweiligen pH-Werten durchzuführen.

[0071] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Tensidzubereitungen beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für erfindungsgemäße Verfahren gilt.

Beispiel: Stabilisierung einer Lipase in einem erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel

[0072] Als Waschmittel-Basisrezeptur diente ein Propylenglykol enthaltendes Flüssigwaschmittel folgender Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 0,3-0,5% Xanthan, 0,2-0,4% Anti-Schaummittel, 6-7% Glycerin, 0,3-0,5% Ethanol, 4-7% FAEOS (Fettalkoholethersulfat), 24-28% nichtionische Tenside, 1-2% Natriumcitrat (Dihydrat), 2-4% Soda, 14-16% Kokosnuss-Fettsäuren, 0,5% HEDP (1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure)), 0-0,4% PVP (Polyvinylpyrrolidon), 4-8% Propylenglykol, 0-0,05% optischer Aufheller, 0-0,001% Farbstoff, Rest demineralisiertes Wasser.

[0073] In diese Rezeptur wurde entweder 1 Gew.-% Borsäure (Sigma Aldrich) alleine oder 1 Gew.-% Borsäure und 4-Formyl-phenyl-boronsäure (4-FPBA; Varata Chemicals Ltd., Shanghai, China) wie nachstehend angegeben als weitere Bestandteile der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente eingearbeitet (vgl. Tabelle 1, diesbezügliche Angaben in Gew.-%). Als Lipase verwendet wurde Lipex 100L des Unternehmens Novozymes (Einsatzmenge 0,5 Gew.-

%).

[0074] Die Lagerung erfolgte über verschieden lange Zeiträume wie in Tabelle 1 angegeben in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei 30°C. Nach Lagerung wurde die jeweilige lipolytische Restaktivität bestimmt wie beschrieben in Michael C. Schotz und Arlene S. Garfinkel, "A simple lipase assay using trichloroacetic acid" (Journal of Lipid Research, Vol. 13, Seiten 824-826, November 1972). Hierbei wurden die Proben mit einer Serum-aktivierten Lösung inkubiert, die radioaktiv markiertes Glycerintrioleat ([2-^{3}H]Glycerintrioleat) als Substrat für die Lipase enthielt. Die Reaktion wurde nach einer Stunde mittels Trichloressigsäure (TCA) gestoppt und anschließend zentrifugiert. Nach Ermittlung der Radioaktivität im Überstand wurde mit Hilfe einer Standardkurve die Restaktivität der Lipase bestimmt. Die erhaltenen lipolytischen Aktivitäten sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben, bezogen auf eine Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn von 100%.

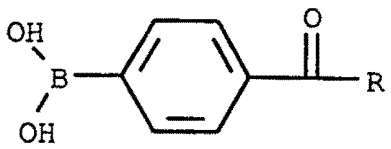
Tabelle 1: Ermittlung der lipolytischen Restaktivität nach Lagerung

Waschmittel gemäß Basisrezeptur und	Borsäure	Anfang	Restaktivität 2 Wochen	Restaktivität 7 Wochen
Lipase	+	100%	88%	56%
Lipase + 0,004% 4-FPBA	+	100%	nicht bestimmt	63%
Lipase + 0,02% 4-FPBA	+	100%	93%	70%
Lipase	-	100%	6%	0%
Lipase + 0,004% 4-FPBA	-	100%	42%	10%
Lipase + 0,02% 4-FPBA	-	100%	67%	47%

[0075] Es wird deutlich, dass eine erfindungsgemäße, das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine deutliche Verbesserung der Enzymstabilität im Vergleich zu den Kontrollansätzen ohne eine derartige Komponente bewirkt. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, in flüssigen Tensidzubereitungen weniger Borsäure als Enzymstabilisator einsetzen zu können.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Komponente, die Borsäure, Propylenglykol und ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



,

in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C_1-C_6 Alkyl-, eine substituierte C_1-C_6 Alkyl-, eine C_1-C_6 Alkenyl oder eine substituierte C_1-C_6 Alkenyl-Gruppe steht, umfasst, zur Stabilisierung eines hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung enthaltend mindestens ein Tensid, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Propylenglykol in einer Menge von 0,000001 bis 10 Gew.-%, das Phenylboronsäure-Derivat in einer Menge von 0,001 bis 0,08 Gew.-% und die Borsäure in einer Menge von 0,09 bis 3,5 Gew.-% enthalten ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest R in dem Phenylboronsäure-Derivat eine C_1-C_6 Alkyl-Gruppe oder Wasserstoff ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Phenylboronsäure-Derivat 4-Formylphenyl-boronsäure ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrolytische Enzym in einer Menge von 1 x 10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent enthalten ist bezogen auf aktives Protein enthalten ist.

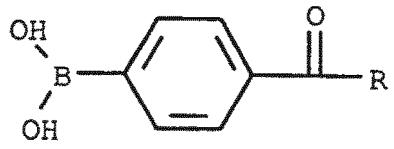
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hydrolytische Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, ß-Glucosidase, Carrageenase oder eine Lipase oder eine Mischung ist, die mindestens zwei dieser Enzyme umfasst, insbesondere eine Lipase.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Tensidzusammensetzung ein Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Tensidzubereitung ferner mindestens einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoff (Builder), nichtwässriges Lösungsmittel, Säure, wasserlösliches Salz, Verdickungsmittel, desinfizierender Inhaltsstoff sowie Kombinationen hiervon.

Claims

1. The use of a component that comprises boric acid, propylene glycol and a phenylboronic acid derivative having the structural formula



,

in which R denotes hydrogen, a hydroxyl group, a C_1-C_6 alkyl group, a substituted C_1-C_6 alkyl group, a C_1-C_6 alkenyl or a substituted C_1-C_6 alkenyl group, for stabilizing a hydrolytic enzyme in a liquid surfactant preparation containing at least one surfactant, **characterized in that** the propylene glycol is present in an amount of from 0.000001 to 10 wt.%, the phenylboronic acid derivative in an amount of from 0.001 to 0.08 wt.% and the boric acid in an amount of from 0.09 to 3.5 wt.%.

2. The use according to claim 1, **characterized in that** the functional group R in the phenylboronic acid derivative is a C_1-C_6 alkyl group or hydrogen.

3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the phenylboronic acid derivative is 4-formylphenylboronic acid.

4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the hydrolytic enzyme is present in an amount of from 1 x 10^{-8} to 5 wt.% based on active protein.

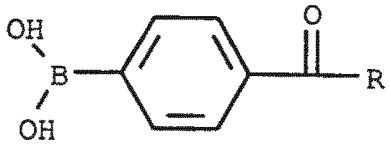
5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the hydrolytic enzyme is a protease, amylase, cellulase, glycosidase, hemicellulase, mannanase, xylanase, xyloglucanase, xanthanase, pectinase, β-glucosidase, carrageenase or a lipase or a mixture comprising at least two of these enzymes, in particular a lipase.

6. The use according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the liquid surfactant composition is a washing agent, cleaning agent or disinfectant.

7. The use according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the liquid surfactant preparation further comprises at least one other ingredient selected from the group consisting of builders, non-aqueous solvents, acids, water-soluble salt, thickeners, disinfecting ingredient and combinations thereof.

Revendications

1. Utilisation d'un composant comprenant de l'acide borique, de propylène glycol et d'un dérivé d'acide phénylborique doté de la structure chimique



,

dans laquelle R représente de l'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1-C_6, un groupe alkyle en C_1-C_6 substitué, un groupe alcényle en C_1-C_6 ou un groupe alcényle en C_1-C_6 substitué, pour stabiliser une enzyme hydrolytique dans une préparation liquide de tensioactifs contenant au moins un tensioactif, **caractérisée en ce que** le propylène glycol est présent dans une quantité allant de 0,000001 à 10 % en poids, le dérivé d'acide phénylborique est présent dans une quantité allant de 0,001 à 0,08 % en poids et l'acide borique est présent dans une quantité allant de 0,09 à 3,5 % en poids.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le résidu R dans le dérivé d'acide phénylborique est un groupe alkyle en C_1-C_6 ou de l'hydrogène.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le dérivé d'acide phénylborique est de l'acide 4-formyl-phényl-borique.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'enzyme hydrolytique est présente dans une quantité allant de 1 x 10^{-8} à 5 % en poids rapporté à la protéine active.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'enzyme hydrolytique est une protéase, une amylase, une cellulase, une glycosidase, une hémicellulase, une mannanase, une xylanase, une xyloglucanase, une xanthanase, une pectinase, une β-glucosidase, une carraghénase ou une lipase ou un mélange, qui comprend au moins deux de ces enzymes, en particulier une lipase.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la composition liquide de tensioactifs est un agent de lavage, de nettoyage ou de désinfection.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la préparation liquide de tensioactifs comprend de plus au moins un autre ingrédient, sélectionné dans le groupe comprenant un adjuvant (builder), un agent solvant non-aqueux, de l'acide, un sel soluble dans l'eau, un agent épaississant, un composant désinfectant, ainsi que des combinaisons de ceux-ci.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9621716 A1 **[0004]**
- WO 9641859 A1 **[0004]**
- WO 2006045310 A **[0004]**
- WO 2004009752 A **[0004]**
- WO 08086916 A **[0020]**
- WO 07131656 A **[0020]**
- WO 9102792 A **[0020]**
- WO 08007319 A **[0020]**
- WO 9318140 A **[0020]**
- WO 0144452 A **[0020]**
- GB 1243784 A **[0020]**
- WO 9634946 A **[0020]**
- WO 02029024 A **[0020]**
- WO 03057246 A **[0020]**
- WO 03002711 A **[0021]**
- WO 03054177 A **[0021]**
- WO 07079938 A **[0021]**
- WO 92119709 A **[0068]**
- WO 9219708 A **[0068]**
- WO 07113241 A1 **[0068]**
- WO 02008398 A1 **[0068]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. G. GORNALL ; C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.,* 1948, vol. 177, 751-766 **[0018]**
- *Tenside,* 1970, vol. 7, 125-132 **[0028]**
- **MICHAEL C. SCHOTZ ; ARLENE S. GARFINKEL.** A simple lipase assay using trichloroacetic acid. *Journal of Lipid Research,* November 1972, vol. 13, 824-826 **[0029] [0074]**