

(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
17. Mai 2018 (17.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/086877 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/386 (2006.01) *C11D 7/36* (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- mit dem Sequenzprotokollteil der Beschreibung (Regel 5 Absatz 2 Buchstabe a)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/077187

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2017 (24.10.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 221 850.6
08. November 2016 (08.11.2016) DE

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

(72) Erfinder: MADENCI, Dilek; Königsiepen 72, 45259 Essen (DE). GIESEN, Brigitte; Torfbruchstr. 83 a, 40625 Düsseldorf (DE). O'CONNELL, Timothy; Mehlbeerenstr. 10, 86899 Landsberg am Lech (DE). TONDERA, Susanne; Benrather Schlossallee 34, 40597 Düsseldorf (DE). WIELAND, Susanne; Schloßstraße 25, 41541 Zons/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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: SOLID DETERGENT OR CLEANING AGENT WITH AMYLASE, AND SOLUBLE BUILDER

(54) Bezeichnung: FESTES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT AMYLASE UND LÖSLICHEM BUILDER

(57) Abstract: The invention relates to a solid detergent and cleaning agent with amylase, preferably combined with a protease, wherein the amino acid sequences having been modified in particular with regard to the use in washing and cleaning agents. The invention also relates to methods for cleaning textiles and uses of this solid detergent or cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein festes Wasch und Reinigungsmittel enthaltend eine Amylase vorzugsweise in Kombination mit einer Protease, wobei die Aminosäuresequenzen insbesondere im Hinblick auf den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verändert wurden. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Reinigung von Textilien und Verwendungen dieser festen Wasch- oder Reinigungsmittel.



WO 2018/086877 A1

Festes Wasch- oder Reinigungsmittel mit Amylase und löslichem Builder

Die Erfindung betrifft ein festes Wasch- oder und Reinigungsmittel enthaltend eine Amylase, vorzugsweise in Kombination mit einer Protease, wobei die Aminosäuresequenzen insbesondere im Hinblick auf den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verändert wurden. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Reinigung von Textilien und Verwendungen dieser festen Wasch- oder Reinigungsmittel.

Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Reinigungsmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Ansammlungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel „Subtilases: Subtilisin-like Proteases“ von R. Siezen, Seite 75-95 in „Subtilisin enzymes“, herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von *Bacillus*-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

Weitere in Wasch und Reinigungsmitteln einsetzbare Enzyme sind Amylasen. Insbesondere alpha-Amylasen gehören zu den technisch bedeutenden Enzymen. Ihr Einsatz für Wasch- und Reinigungsmittel ist industriell etabliert und sie sind in vielen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Eine alpha-Amylase ist ein Enzym, das die Hydrolyse der inneren $\alpha(1-4)$ -Glykosidbindungen der Amylose, nicht jedoch die Spaltung von terminalen oder $\alpha(1-6)$ -Glykosidbindungen, katalysiert. Alpha-Amylasen stellen daher eine Gruppe der Esterasen dar (E.C. 3.2.1.1.). Alpha-Amylasen katalysieren die Spaltung von Stärke, Glycogen und von anderen

Oligo- und Polysacchariden, die eine $\alpha(1-4)$ -Glykosidbindung besitzen. Insofern wirken alpha-Amylasen gegen Stärkerückstände in der Wäsche und katalysieren deren Hydrolyse (Endohydrolyse). Alpha-Amylasen mit breiten Substratspektren werden insbesondere dort verwendet, wo inhomogene Rohstoffe oder Substratgemische umgesetzt werden müssen, also beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, da Verschmutzungen aus unterschiedlich aufgebauten Stärkemolekülen und Oligosacchariden bestehen können. Die in den aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alpha-Amylasen sind üblicherweise mikrobiellen Ursprungs und stammen in der Regel aus Bakterien oder Pilzen, beispielsweise der Gattungen *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Humicola*, *Trichoderma* oder *Trichosporon*, insbesondere *Bacillus*. Alpha-Amylasen werden üblicherweise nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, beispielsweise durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder durch filamentöse Pilze.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass eine erfindungsgemäße α -Amylase in Kombination mit einem löslichen Buildersystem und optional einer erfindungsgemäßen Protease in festen Waschmitteln eine Aktivität auf stärke-haltigen Anschmutzungen zeigt, die im Vergleich zu bekannten Mitteln deutlich verbessert ist. Insbesondere wird die Auswaschbarkeit von stärkehaltigen Anschmutzungen, wie Reis- oder Getreidestärke, sowie die Auswaschbarkeit von bleichesensitiven Anschmutzungen erhöht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einem ersten Aspekt ein festes Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend

- (a) 5 bis 70 Gew.-% Tensid;
- (b) mindestens eine α -Amylase, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:1 angegeben Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 75% identisch ist;
- (c) optional mindestens eine Protease, wobei die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:2 über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% identisch ist;
- (d) 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen Buildersystems.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen festen Wasch-oder Reinigungsmittels zum Waschen von Textilien oder Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere zum Entfernen von stärkehaltigen Anschmutzungen auf Textilien oder harten Oberflächen.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßen festes Wasch-oder Reinigungsmittel verwendet wird.

Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel/Zusammensetzung. Numerische Bereiche, die in dem Format „von x bis y“ angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein anionisches Tensid“ bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene anionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von anionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil.

„Etwa“, „ca.“ oder „ungefähr“, wie hierin in Bezug auf einen Zahlenwert verwendet, beziehen sich auf den entsprechenden Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$.

Wenn hierin auf den pH-Wert eines Mittels Bezug genommen wird, handelt es sich um den pH-Wert der mit dem Mittel bei Auflösung in destilliertem Wasser (im Gewichtsverhältnis 1:100) erhältlichen Wasch- oder Reinigungsflotte bei 20°C, sofern nichts anderes angegeben ist.

Ein Stoff, z.B. eine Zusammensetzung oder ein Mittel ist gemäß der Erfindung „fest“, wenn er bei 25°C und 1013 mbar im festen Aggregatzustand vorliegt.

Bei den erfindungsgemäßen Amylasen und Proteasen handelt es sich vorzugsweise um die reife (mature) Amylase/Protease, d.h. um das katalytisch aktive Molekül ohne Signal- und/oder Propeptid(e). Soweit nicht anders angegeben beziehen sich auch die angegebenen Sequenzen auf jeweils reife Enzyme.

In verschiedenen Ausführungsformen ist die erfindungsgemäß eingesetzte α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 75% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 98,8%, 99,0%, 99,2%, 99,4%, 99,6%, 99,8% oder zu 100,0% identisch ist.

Die erfindungsgemäße Protease umfasst eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, oder zu 100% identisch ist.

Bevorzugt ist eine Protease, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% und zunehmend bevorzugt zu mindestens 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 99% identisch ist und in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 an mindestens einer der Positionen 3, 4, 99 und 199, vorzugsweise an zwei, drei oder vier Positionen, eine Aminosäuresubstitution aufweist. Besonders bevorzugt sind Proteasen, die (i) an Position 99 die Aminosäure Glutaminsäure (E); und/oder (ii) an Position 3 die Aminosäure Threonin (T), an Position 4 die Aminosäure Isoleucin (I) und an Position 199 die Aminosäure Isoleucin (I) aufweisen.

Aminosäurepositionen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit der Formulierung "Zählung gemäß SEQ ID NO:X" angegeben werden, verstehen sich folgendermaßen: Die weiteren Aminosäurepositionen werden durch ein Alignment der Aminosäuresequenz einer erfindungsgemäßen Amylase oder Protease mit der Aminosäuresequenz, wie sie in SEQ ID NO:X angegeben ist, definiert. Weiterhin richtet sich die Zuordnung der Positionen nach dem reifen (maturen) Protein. Diese Zuordnung ist insbesondere auch anzuwenden, wenn die Aminosäuresequenz eines erfindungsgemäßen Proteins eine höhere Zahl von Aminosäureresten umfasst als die Amylase oder Protease in SEQ ID NO:X. Ausgehend von den genannten Positionen in der Aminosäuresequenz sind die Veränderungspositionen in einer erfindungsgemäßen Amylase oder Protease diejenigen, die eben diesen Positionen in einem Alignment zugeordnet sind.

Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller,

W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) oder Programme, die auf diesen Programmen beziehungsweise Algorithmen basieren. Ferner möglich sind Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert.

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

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet die Angabe, dass eine Aminosäureposition einer numerisch bezeichneten Position in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2

entspricht daher, dass die entsprechende Position der numerisch bezeichneten Position in SEQ ID NO:1 bzw. SEQ ID NO:2 in einem wie oben definierten Alignment zugeordnet ist.

Zusätzlich zu den vorstehend erläuterten Aminosäureveränderungen können erfindungsgemäße Amylasen und Proteasen weitere Aminosäureveränderungen, insbesondere Aminosäure-Substitutionen, -Insertionen oder -Deletionen, aufweisen. Solche Amylasen und Proteasen sind beispielsweise durch gezielte genetische Veränderung, d.h. durch Mutageneseverfahren, weiterentwickelt und für bestimmte Einsatzzwecke oder hinsichtlich spezieller Eigenschaften (beispielsweise hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität, Stabilität, usw.) optimiert. Ferner können erfindungsgemäße Nukleinsäuren in Rekombinationsansätze eingebracht und damit zur Erzeugung völlig neuartiger Amylasen und Proteasen oder anderer Polypeptide genutzt werden.

Das Ziel ist es, in die bekannten Moleküle gezielte Mutationen wie Substitutionen, Insertionen oder Deletionen einzuführen, um beispielsweise die Reinigungsleistung von erfindungsgemäßen Enzymen zu verbessern. Hierzu können insbesondere die Oberflächenladungen und/oder der isoelektrische Punkt der Moleküle und dadurch ihre Wechselwirkungen mit dem Substrat verändert werden. So kann beispielsweise die Nettoladung der Enzyme verändert werden, um darüber die Substratbindung insbesondere für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln zu beeinflussen. Alternativ oder ergänzend kann durch eine oder mehrere entsprechende Mutationen die Stabilität der Amylase oder Protease erhöht und dadurch ihre Reinigungsleistung verbessert werden. Vorteilhafte Eigenschaften einzelner Mutationen, z.B. einzelner Substitutionen, können sich ergänzen. Eine hinsichtlich bestimmter Eigenschaften bereits optimierte Amylase oder Protease, zum Beispiel hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Tensiden und/oder Bleichmitteln und/oder anderen Komponenten, kann daher im Rahmen der Erfindung zusätzlich weiterentwickelt sein.

Für die Beschreibung von Substitutionen, die genau eine Aminosäureposition betreffen (Aminosäureaustausche), wird folgende Konvention angewendet: zunächst wird die natürlicherweise vorhandene Aminosäure in Form des international gebräuchlichen Einbuchstaben-Codes bezeichnet, dann folgt die zugehörige Sequenzposition und schließlich die eingefügte Aminosäure. Mehrere Austausche innerhalb derselben Polypeptidkette werden durch Schrägstriche voneinander getrennt. Bei Insertionen sind nach der Sequenzposition zusätzliche Aminosäuren benannt. Bei Deletionen ist die fehlende Aminosäure durch ein Symbol, beispielsweise einen Stern oder einen Strich, ersetzt. Beispielsweise beschreibt A95G die Substitution von Alanin an Position 95 durch Glycin, A95AG die Insertion von Glycin nach der Aminosäure Alanin an Position 95 und A95* die Deletion von Alanin an Position 95. Diese Nomenklatur ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Enzymtechnologie bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch und-Reinigungsmittel enthaltend eine Kombination aus einer α -Amylase und einer Protease, wobei die α -Amylase bzw.

Protease dadurch gekennzeichnet ist, dass sie aus einer erfindungsgemäßen Amylase bzw. Protease als Ausgangsmolekül durch ein- oder mehrfache konservative Aminosäuresubstitution erhältlich ist. Der Begriff "konservative Aminosäuresubstitution" bedeutet den Austausch (Substitution) eines Aminosäurerestes gegen einen anderen Aminosäurerest, wobei dieser Austausch nicht zu einer Änderung der Polarität oder Ladung an der Position der ausgetauschten Aminosäure führt, z. B. der Austausch eines unpolaren Aminosäurerestes gegen einen anderen unpolaren Aminosäurerest. Konservative Aminosäuresubstitutionen im Rahmen der Erfindung umfassen beispielsweise: G=A=S, I=V=L=M, D=E, N=Q, K=R, Y=F, S=T, G=A=I=V=L=M=Y=F=W=P=S=T.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch und-Reinigungsmittel enthaltend eine α -Amylase, optional in Kombination mit einer Protease, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie aus einer erfindungsgemäßen Amylase als Ausgangsmolekül erhältlich ist durch Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese und eine Aminosäuresequenz umfasst, die über eine Länge von mindestens 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 475, 476, 477, 478, 479, 480 oder 481 zusammenhängenden Aminosäuren mit dem Ausgangsmolekül übereinstimmt. Analog kann auch die Protease dadurch gekennzeichnet sein, dass sie aus einer erfindungsgemäßen Protease als Ausgangsmolekül erhältlich ist durch Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese und eine Aminosäuresequenz umfasst, die über eine Länge von mindestens 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 262, 264, 265, 266, 267 oder 268 zusammenhängenden Aminosäuren mit dem Ausgangsmolekül übereinstimmt.

So ist es beispielsweise möglich, an den Termini oder in den Loops des Enzyms einzelne Aminosäuren zu deletieren, ohne dass dadurch die enzymatische Aktivität verloren oder vermindert wird. Ferner kann durch derartige Fragmentierung, Deletions-, Insertions- oder Substitutionsmutagenese beispielsweise auch die Allergenizität betreffender Enzyme gesenkt und somit insgesamt ihre Einsetzbarkeit verbessert werden. Vorteilhafterweise behalten die Enzyme auch nach der Mutagenese ihre enzymatische Aktivität, d.h. ihre enzymatische Aktivität entspricht mindestens derjenigen des Ausgangsenzyms. Auch Substitutionen können vorteilhafte Wirkungen zeigen. Sowohl einzelne wie auch mehrere zusammenhängende Aminosäuren können gegen andere Aminosäuren ausgetauscht werden.

Ein erfindungsgemäßes Enzym kann zusätzlich stabilisiert sein, insbesondere durch eine oder mehrere Mutationen, beispielsweise Substitutionen, oder durch Kopplung an ein Polymer. Denn eine Erhöhung der Stabilität bei der Lagerung und/oder während des Einsatzes, beispielsweise beim Waschprozess, führt dazu, dass die enzymatische Aktivität länger anhält und damit die

Reinigungsleistung verbessert wird. Grundsätzlich kommen alle im Stand der Technik beschriebenen und/oder zweckmäßigen Stabilisierungsmöglichkeiten in Betracht. Bevorzugt sind solche Stabilisierungen, die über Mutationen des Enzyms selbst erreicht werden, da solche Stabilisierungen im Anschluss an die Gewinnung des Enzyms keine weiteren Arbeitsschritte erfordern. Hierfür geeignete Sequenzveränderungen sind aus dem Stand der Technik bekannt.

Weitere Möglichkeiten der Stabilisierung sind z. B.:

- Veränderung der Bindung von Metallionen, insbesondere der Calcium-Bindungsstellen, beispielsweise durch Austauschen von einer oder mehreren der an der Calcium-Bindung beteiligten Aminosäure(n) gegen eine oder mehrere negativ geladene Aminosäuren und/oder durch Einführen von Sequenzveränderungen in mindestens einer der Folgen der beiden Aminosäuren Arginin/Glycin;
- Schutz gegen den Einfluss von denaturierenden Agentien wie Tensiden durch Mutationen, die eine Veränderung der Aminosäuresequenz auf oder an der Oberfläche des Proteins bewirken;
- Austausch von Aminosäuren, die nahe dem N-Terminus liegen, gegen solche, die vermutlich über nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls in Kontakt treten und somit einen Beitrag zur Aufrechterhaltung der globulären Struktur leisten.

Bevorzugte Ausführungsformen sind solche, bei denen das Enzym auf mehrere Arten stabilisiert wird, da mehrere stabilisierende Mutationen additiv oder synergistisch wirken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Enzym wie vorstehend beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens eine chemische Modifikation aufweist. Ein Enzym mit einer solchen Veränderung wird als Derivat bezeichnet, d.h. das Enzym ist derivatisiert.

Unter Derivaten werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung demnach solche Proteine verstanden, deren reine Aminosäurekette chemisch modifiziert worden ist. Solche Derivatisierungen können beispielsweise in vivo durch die Wirtszelle erfolgen, die das Protein exprimiert. Diesbezüglich sind Kopplungen niedrigmolekularer Verbindungen wie von Lipiden oder Oligosacchariden besonders hervorzuheben. Derivatisierungen können aber auch in vitro durchgeführt werden, etwa durch die chemische Umwandlung einer Seitenkette einer Aminosäure oder durch kovalente Bindung einer anderen Verbindung an das Protein. Beispielsweise ist die Kopplung von Aminen an Carboxylgruppen eines Enzyms zur Veränderung des isoelektrischen Punkts möglich. Eine solche andere Verbindung kann auch ein weiteres Protein sein, das beispielsweise über bifunktionelle chemische Verbindungen an ein erfindungsgemäßes Protein gebunden wird. Ebenso ist unter Derivatisierung die kovalente Bindung an einen makromolekularen Träger zu verstehen, oder auch ein nichtkovalenter Einschluss in geeignete makromolekulare Käfigstrukturen. Derivatisierungen können beispielsweise die Substratspezifität oder die Bindungsstärke an das Substrat beeinflussen oder eine vorübergehende Blockierung der

enzymatischen Aktivität herbeiführen, wenn es sich bei der angekoppelten Substanz um einen Inhibitor handelt. Dies kann beispielsweise für den Zeitraum der Lagerung sinnvoll sein. Derartige Modifikationen können ferner die Stabilität oder die enzymatische Aktivität beeinflussen. Sie können ferner auch dazu dienen, die Allergenizität und/oder Immunogenizität des Proteins herabzusetzen und damit beispielsweise dessen Hautverträglichkeit zu erhöhen. Beispielsweise können Kopplungen mit makromolekularen Verbindungen, beispielsweise Polyethylenglykol, das Protein hinsichtlich der Stabilität und/oder Hautverträglichkeit verbessern.

Unter Derivaten eines erfindungsgemäßen Proteins können im weitesten Sinne auch Präparationen dieser Proteine verstanden werden. Je nach Gewinnung, Aufarbeitung oder Präparation kann ein Protein mit diversen anderen Stoffen vergesellschaftet sein, beispielsweise aus der Kultur der produzierenden Mikroorganismen. Ein Protein kann auch, beispielsweise zur Erhöhung seiner Lagerstabilität, mit anderen Stoffen gezielt versetzt worden sein. Erfindungsgemäß sind deshalb auch alle Präparationen eines erfindungsgemäßen Proteins. Das ist auch unabhängig davon, ob es in einer bestimmten Präparation tatsächlich diese enzymatische Aktivität entfaltet oder nicht. Denn es kann gewünscht sein, dass es bei der Lagerung keine oder nur geringe Aktivität besitzt, und erst zum Zeitpunkt der Verwendung seine enzymatische Funktion entfaltet. Dies kann beispielsweise über entsprechende Begleitstoffe gesteuert werden.

Die erfindungsgemäß erfasste Kombination einer erfindungsgemäßen α -Amylase mit einer erfindungsgemäßen Protease in festen Wasch- und Reinigungsmitteln bewirkt eine verbesserte Reinigungsleistung des festen Wasch- und Reinigungsmittels an stärkehaltigen Anschmutzungen und darüber hinaus auch an Protease-sensitiven Anschmutzungen. Insbesondere können erfindungsgemäße α -Amylasen eine leistungsverbessernde Wirkung auf die ebenfalls im Wasch- und Reinigungsmittel enthaltene Protease haben und ermöglichen folglich unter anderem durch ihre Protease-stabilisierende Wirkung eine verbesserte Entfernung von mindestens einer, bevorzugt von mehreren Protease-sensitiven Anschmutzungen auf Textilien und/oder harten Oberflächen, beispielsweise Geschirr. Besonders vorteilhafte Reinigungsleistungen zeigen bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Wasch- und Reinigungsmittel an Blut-haltigen Anschmutzungen, beispielsweise an der Anschmutzung Blood/Milk/Ink: Produkt Nr. CFT C-05 erhältlich von CFT (Center for Testmaterials) B.V. Vlaardingen, Niederlande.

Die Kombination aus Amylase und löslichem Builder, optional in Kombination mit einer Protease und/oder bei einem vergleichsweise niedrigem pH, bedingt ferner eine verbesserte Reinigungsleistung an stärkehaltigen Anschmutzungen, insbesondere eine verbesserte Auswaschbarkeit gegenüber denselben Enzymkombinationen mit weniger oder ohne löslichen Builder und ggf. höherem pH-Wert.

Bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Mittel erzielen solche vorteilhaften Reinigungsleistungen auch schon bei niedrigen Temperaturen, insbesondere in den Temperaturbereichen zwischen 10°C und 60°C, bevorzugt zwischen 15°C und 50°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 40°C. Weitere bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Kombinationen erzielen solche vorteilhaften Reinigungsleistungen in einem weiten Temperaturbereich, beispielsweise zwischen 15°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 60°C.

Durch bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden feste Wasch- oder Reinigungsmittel mit verbesserter Reinigungsleistung gezielt im Hinblick auf stärkehaltige und optional auch Protease-sensitive Anschmutzungen hergestellt.

Unter Reinigungsleistung wird im Rahmen der Erfindung die Aufhellungsleistung an einer oder mehreren Anschmutzungen, insbesondere auf Wäsche oder Geschirr, verstanden. Im Rahmen der Erfindung weisen sowohl das Wasch- oder Reinigungsmittel, welches die Amylase, optional in Kombination mit einer Protease, umfasst beziehungsweise die durch dieses Mittel gebildete Wasch- oder Reinigungsflotte, als auch die Amylase selbst eine jeweilige Reinigungsleistung auf. Die Reinigungsleistung der Enzyme trägt somit zur Reinigungsleistung des Mittels beziehungsweise der durch das Mittel gebildeten Wasch- oder Reinigungsflotte bei. Die Reinigungsleistung wird bevorzugt ermittelt wie unten angegeben.

Die Reinigungsleistung wird in einem Waschsysteem bestimmt, das ein Waschmittel in einer Dosierung zwischen 3,5 und 6,5 Gramm pro Liter Waschflotte sowie die Amylase und die Protease enthält. Die zu vergleichenden Amylasen werden konzentrationsgleich (bezogen auf aktives Protein) eingesetzt. Die Reinigungsleistung der Enzyme wird gegenüber entsprechenden Enzym-sensitiven Anschmutzungen durch Messung des Weißheitsgrades der gewaschenen Textilien bestimmt. Der Waschvorgang erfolgt für 70 Minuten bei einer Temperatur von 40°C, wobei das Wasser eine Wasserhärte zwischen 13,5 und 16,5° (deutsche Härte) aufweist.

Die Konzentration der Amylase in dem für dieses Waschsysteem bestimmten Waschmittel beträgt von 0,001-0,15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,012 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Konzentration der Protease in dem für dieses Waschsysteem bestimmten Waschmittel, sofern vorhanden, beträgt von 0,001-0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein.

Bevorzugt beträgt die Dosierung des festen Waschmittels zwischen 3,5 und 6,0 Gramm pro Liter Waschflotte, beispielsweise 4,7, 4,9 oder 5,9 Gramm pro Liter Waschflotte. Gewaschen wird in vorzugsweise in einem pH-Wertebereich $\geq 7,5$, vorzugsweise zwischen 7,5 und 11, noch

bevorzugter zwischen pH 7,5 und pH 9,5, noch weiter bevorzugt zwischen pH 8 und pH 9, am bevorzugtesten bei ungefähr pH 8,5.

Ein bevorzugtes pulverförmiges Waschmittel für ein solches Waschesystem ist wie folgt zusammengesetzt (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 10% lineares Alkylbenzolsulfonat (Natrium-Salz), 1,5% C12-C18-Fettalkoholsulfat (Natrium-Salz), 2,0% C12-C18-Fettalkohol mit 7 EO, 20% Natriumcarbonat, 6,5% Natriumhydrogencarbonat, 4,0% amorphes Natriumdisilikat, 17% Natriumcarbonat-peroxohydrat, 4,0% TAED, 3,0% Polyacrylat, 1,0% Carboxymethylcellulose, 1,0% Phosphonat, 27% Natriumsulfat, Rest: Schauminhibitoren, optischer Aufheller, Duftstoffe.

Ein alternatives bevorzugtes pulverförmiges Waschmittel für ein solches Waschesystem ist wie folgt zusammengesetzt (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 10-15% lineares Alkylbenzolsulfonat (Natrium-Salz), 0-1,5% C12-C18-Fettalkoholsulfat (Natrium-Salz), 2-5% C12-C18-Fettalkohol mit 7 EO, 0-2% Seifen, 5-15% Natriumcarbonat, 4-10% amorphes Natriumdisilikat, 0,5-2% Phosphonat (bspw. HEDP-Na₄), 1-4% Polyacrylat, 1-2% Carboxymethylcellulose, Rest: Natriumsulfat, Schauminhibitoren, optischer Aufheller, Duftstoffe etc.. Bevorzugt beträgt die Dosierung des pulverförmigen Waschmittels zwischen 4,5 und 7,0 Gramm pro Liter Waschlösung, beispielsweise und besonders bevorzugt 4,7 Gramm pro Liter Waschlösung, oder 5,5, 5,9 oder 6,7 Gramm pro Liter Waschlösung bzw. etwa 65g/job.

Der Weißheitsgrad, d.h. die Aufhellung der Anschmutzungen, als Maß für die Reinigungsleistung wird bevorzugt mit optischen Messverfahren bestimmt, bevorzugt photometrisch. Ein hierfür geeignetes Gerät ist beispielsweise das Spektrometer Minolta CM508d. Üblicherweise werden die für die Messung eingesetzten Geräte zuvor mit einem Weißstandard, bevorzugt einem mitgelieferten Weißstandard, kalibriert.

Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration kann diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913) erfolgen.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung beträgt die Konzentration der Amylase in dem Wasch- oder Reinigungsmittel 0,0005-0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,12 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Konzentration der Protease in dem festen Wasch- oder Reinigungsmittel kann 0,001-0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein, betragen.

Das feste Wasch- oder Reinigungsmittel enthält ferner ein lösliches Buildersystem. „Löslich“ oder „wasserlöslich“, wie in diesem Kontext austauschbar verwendet, bedeutet, dass sich der Builder unter Anwendungsbedingungen bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt vollständig in der Waschflotte auflöst, d.h. der als Feststoff verbleibende Rest des Builders weniger als 1% der Gesamtmenge des Builders ausmacht.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält mindestens 5 Gew.-% und bis zu 70 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% an wasserlöslichem Buildersystem.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung setzt sich dieses Buildersystem vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

a) 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 5 bis 55 Gew.-% organischer wasserlöslicher Builder und/oder Carbonat, welches auch zumindest anteilig durch Hydrogencarbonat ersetzt sein kann,

b) bis zu 20 Gew.-% Alkalisilikat, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat, und

c) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, Phosphat-Builder,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung setzt sich dieses Buildersystem vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

a) 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 55 Gew.-%, noch bevorzugter 5 bis 35 Gew.-% Citrat und/oder Carbonat, welches auch zumindest anteilig durch Hydrogencarbonat ersetzt sein kann,

b) bis zu 20 Gew.-% Alkalisilikat, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat,

c) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, Phosphat-Builder,

d) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% polymerem Polycarboxylat, und

e) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

Der Begriff Carbonat im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst insbesondere Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat. Vorzugsweise handelt es sich um Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Carbonat. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Alkalicarbonat. In bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-%, mehr bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-25 Gew.-% Natriumcarbonat.

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Glutamindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymere ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Alkylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Alle genannten Säuren können in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Alkalisalze, eingesetzt werden.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, noch bevorzugter von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und am bevorzugtesten 10 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

In verschiedenen Ausführungsformen wird als wasserlöslicher, organischer Builder Citronensäure und/oder Citrat eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citronensäure und/oder 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citrat, vorzugsweise Alkalicitrat, noch bevorzugter Natriumcitrat. Citronensäure/Citrat können jeweils in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden, so kann beispielsweise Citronensäure in Form des Monohydrats, Citrat in Form des Trinatriumcitratdihydrats eingesetzt werden. In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung, in denen das Mittel einen vergleichsweise niedrigen pH-Wert aufweisen soll, wird das Citrat anteilig in Form von Citronensäure eingesetzt. In den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen kann zusätzlich Carbonat, insbesondere Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat in Mengen bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt werden.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung sind zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten a), die ausgewählt werden aus Carbonaten, insbesondere Alkalicarbonaten, und Citraten, insbesondere Alkalicitraten, auch bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat in dem Buildersystem enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen können (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethyldiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform Alkalisilikate mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5.

Der Begriff Alkalisilikat betrifft allgemein kristalline und amorphe Alkalisilikate. Kristalline Alkalisilikate umfassen schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Bevorzugte amorphe Alkalisilikate sind amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1,8 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:1,8 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:1,8 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate, wobei insbesondere die übertrockneten Silicate bevorzugt auch als Träger in den erfindungsgemäßen Granulaten vorkommen bzw. als Träger in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Das Mittel weist 0-20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, noch bevorzugter 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat-Builder, vorzugsweise Natriumsilikat-Builder, auf.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0-1 Gew.-% Phosphat-Builder als Komponente c) auf. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphat-Builder haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) bzw. Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) für die erfindungsgemäßen Mittel die größte Bedeutung. Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in dem Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Pentakaliumtriphosphat. Vorzugsweise sind die Mittel aber frei von diesen Phosphaten, d.h. enthalten <1 Gew.-% bis kein Phosphat, bzw. kein vorsätzlich zugesetztes Phosphat.

Hinsichtlich der polymeren Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol geeignet. Diese Substanzklasse wurde im Detail bereits weiter oben beschrieben. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%.

Zusätzlich zu den vorstehend genannten wasserlöslichen Buildern, können die Mittel der Erfindung weiterhin auch anorganische wasserunlösliche Builder enthalten. Als wasserunlösliche Builder sind insbesondere Alumosilikate geeignet und hierbei vor allem die Zeolithe. Unter dem Begriff Zeolith-Builder, wie er hierin verwendet wird, wird nicht nur Zeolith im eigentlichen Sinn verstanden, sondern sowohl kristallines als auch amorphes Alkalialumosilikat. Zeolith liegt in dem Mittel in Mengen von 0 bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 5 Gew.-% vor. 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 eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Das Mittel weist vorzugsweise 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-%, Zeolith-Builder auf.

In verschiedenen Ausführungsformen setzt sich das Buildersystem vorzugsweise zusammen aus den Komponenten, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels:

- a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citronensäure;

- b) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citrat, vorzugsweise Alkalicitrat;
- c) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, insbesondere Natriumcarbonat;
- d) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat;
- e) 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat, insbesondere HEDP oder DTPMP; und
- f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere Polyacrylat.

Zu dem Erfindungsgegenstand zählen alle denkbaren festen Wasch- oder Reinigungsmittelarten, sowohl Konzentrate als auch unverdünnt anzuwendende Mittel, zum Einsatz im kommerziellen Maßstab, in der Waschmaschine oder bei der Handwäsche beziehungsweise -reinigung. Dazu gehören beispielsweise Waschmittel für Textilien, Teppiche, oder Naturfasern, für die die Bezeichnung Waschmittel verwendet wird. Dazu gehören beispielsweise auch Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen oder manuelle Geschirrspülmittel oder Reiniger für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Porzellan, Keramik, Kacheln, Stein, lackierte Oberflächen, Kunststoffe, Holz oder Leder, für die die Bezeichnung Reinigungsmittel verwendet wird, also neben manuellen und maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise auch Scheuermittel, Glasreiniger, WC-Duftspüler, usw. Zu den festen Wasch- und Reinigungsmittel im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschhilfsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel hinzudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen. Ferner zählen zu Wasch- und Reinigungsmittel im Rahmen der Erfindung auch Textilvor- und Nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen, und auch solche Mittel, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel können neben der Amylase und der optionalen Protease, weitere Enzyme enthalten. Als weitere Enzyme einsetzbar sind beispielsweise Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit einem oder mehreren der folgenden Aminosäureaustausche ausgehend von der genannten Lipase in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R., besonders bevorzugt

T213R und N233R. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

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

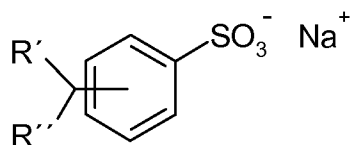
Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise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

Die Mittel enthalten 5-70 Gew.-% Tensid, womit ein oder mehrere Tenside gemeint sind. Bevorzugt weisen die Mittel 5-55 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 5-35 Gew.-% Tensid auf. Dabei kommen insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage, aber auch kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside können enthalten sein.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C9-13-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-18-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 Alkansulfonate, die aus C12-18-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Vorzugsweise weist das Mittel 5-55 Gew.-%, vorzugsweise 5-35 Gew.-%, Anionentensid auf. Ganz bevorzugt, weist das Mittel 5-35 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat auf. Darüber hinaus kann das Mittel vorzugsweise noch weitere anionische Tenside, insbesondere Alkylethersulfate, sowie nichtionische Tenside, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, enthalten. Diese können dann den Rest der Tenside ausmachen.

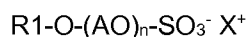
Geeignete Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



in der R' und R'' unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 6 bis 19, vorzugsweise 7 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C12-C16-Alkylsulfate und C12-C15-Alkylsulfate sowie C14-C15-Alkylsulfate bevorzugt.

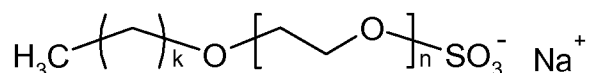
Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C7-21-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C9-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C12-18-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Geeignete Alkylethersulfate sind beispielsweise Verbindungen der Formel



In dieser Formel steht R1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R1 sind abgeleitet von C12-C18-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C10-C20-Oxoalkoholen. AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-

wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½ Zn²⁺, ½ Mg²⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mn²⁺, und deren Mischungen.

In verschiedenen Ausführungsformen kann das Alkylethersulfat ausgewählt sein aus Fettalkoholethersulfaten der Formel



mit k = 11 bis 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C12-14 Fettalkoholethersulfate mit 2 EO (k = 11-13, n = 2). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Es hat sich für die Kaltwaschleistung als vorteilhaft erwiesen, wenn die Waschmittel zusätzlich Seife(n) enthalten. Bevorzugte Waschmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass sie Seife(n) enthalten. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

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, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C9-11-Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-14-Alkohol mit 3 EO und C12-18-Alkohol mit 5 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 eingeeengte 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.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^+ X^-$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyldimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldidecylammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Neben den oben genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mittel im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Diese umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sowie Kombinationen hiervon.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel können in den dem Fachmann bekannten Konfektionsformen, bereitgestellt werden. Ein Stoff, z.B. eine Zusammensetzung oder ein Mittel ist gemäß Definition der Erfindung fest, wenn sie bei 25 °C und 1013 mbar im festen Aggregatzustand vorliegt. Zu den erfindungsgemäßen festen Darreichungsformen zählen Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches enthaltend feste Mittel, die sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt vorliegen können. Alternativ liegt das Mittel als rieselfähiges Pulver vor, 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.

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 Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen vorzugsweise bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Wasser auf.

Die erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen in verschiedenen Ausführungsformen einen pH-Wert von 7,5 bis 9,5, vorzugsweise 8,0 bis 9,0, noch bevorzugter etwa 8,5 auf.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßes Mittel angewendet wird sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen festen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen von Textilien oder Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere zum Entfernen von stärkehaltigen Anschmutzungen auf Textilien oder harten Oberflächen.

Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren bevorzugt sind. Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung oder Verdünnung dieses Mittels behandelt wird. Entsprechendes gilt für Verfahren zur Reinigung von allen anderen Materialien als Textilien, insbesondere von harten Oberflächen. Alle denkbaren Wasch- oder Reinigungsverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um die Anwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Mittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren gilt.

Beispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken:

Beispiel 1:

Tabelle 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Pulverwaschmittel B mit einem löslichen Builder im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel A auf Basis eines Zeolith/Tripolyphosphat Builders.

Tabelle 1: Waschmittelrezepturen:

	A % AS	B % AS
LAS-Na	3,4	12,5
FA 7EO	1,0	3,0
HEDP-Na4	0,3	1,1
Polyacrylat	0,7	2,7
Natriumsilikat 2.1	22,0	7,0
Natriumcarbonat	2,0	20,1
Zeolith A	12,0	0,3
Natriumtripolyphosphat	12,0	-
Natriumsulfat/sonstiges	Auf 100	Auf 100
Natriumcarbonatperoxohydrat	17,0	10,0
TAED	5,0	3,5
Carboxymethylcellulose	0,6	1,3
Entschäumer	0,036	0,052
Protease * (as%)	0,01485	0,01485
Amylase * (as%)	0,01470	0,01470
Dosierung : 1 Schöpfkelle	65 g	65 g

Alle Angaben in Gew%

Protease * (Protease, welche die Aminosäuresequenz gemäß SEQ ID NO:2 mit den folgenden Substitutionen aufweist: an Position 3 die Aminosäure Threonin (T), an Position 4 die Aminosäure Isoleucin (I) und an Position 199 die Aminosäure Isoleucin (I))

Amylase *: erfindungsgemäße Amylase (SEQ ID NO:1)

Patentansprüche

1. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend:
 - a) 5 bis 70 Gew.-% Tensid;
 - b) mindestens eine α -Amylase, wobei die α -Amylase dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:1 angegeben Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 75% identisch ist;
 - c) optional mindestens eine Protease, wobei die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:2 über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% identisch ist;
 - d) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% eines wasserlöslichen Buildersystems.
2. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Amylase eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:1 angegeben Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 76%, 77%, 78%, 79%, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 98,8%, 99,0%, 99,2%, 99,4%, 99,6%, 99,8% oder zu 100,0% identisch ist.
3. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (1) die mindestens eine Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:2 angegeben Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% und bis zu 100% identisch ist; und
 - (2) die mindestens eine Protease an mindestens einer der Positionen 3, 4, 99 und 199, vorzugsweise an zwei, drei oder vier Positionen, eine Aminosäuresubstitution aufweist, besonders bevorzugt (i) an Position 99 die Aminosäure Glutaminsäure (E) und/oder (ii) an Position 3 die Aminosäure Threonin (T), an Position 4 die Aminosäure Isoleucin (I) und an Position 199 die Aminosäure Isoleucin (I).
4. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Amylase in dem Wasch- oder Reinigungsmittel 0,0005-0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,12 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein und/oder die Konzentration der Protease in dem festen Wasch- oder Reinigungsmittel 0,001-0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein beträgt.

5. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Buildersystem umfasst, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels:
- a) 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 65 Gew.-%, noch bevorzugter 5 bis 55 Gew.-% organischer wasserlöslicher Builder und/oder Carbonat, welches auch zumindest anteilig durch Hydrogencarbonat ersetzt sein kann,
 - b) bis zu 20 Gew.-% Alkalisilikat, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat, und
 - c) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, Phosphat-Builder.
6. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche organische Buildersystem enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels:
- a) 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 55 Gew.-%, noch bevorzugter 5 bis 35 Gew.-% Citrat und/oder Carbonat, welches auch zumindest anteilig durch Hydrogencarbonat ersetzt sein kann,
 - b) bis zu 20 Gew.-% Alkalisilikat, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat,
 - c) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, Phosphat-Builder,
 - d) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% polymerem Polycarboxylat, und
 - e) bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat.
7. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche organische Buildersystem enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Mittels:
- a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citronensäure;
 - b) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 12,5 Gew.-% Citrat, vorzugsweise Alkalicitrat;
 - c) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, insbesondere Natriumcarbonat;
 - d) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Alkalisilikat;
 - e) 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat, insbesondere HEDP oder DTPMP; und
 - f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere Polyacrylat.

8. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel 5-55 Gew.-%, bevorzugt 5-35 Gew.-% Tensid aufweist, insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische.
9. Verwendung eines festen Wasch-oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1-8 zum Waschen von Textilien oder Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere zum Entfernen von stärkehaltigen Ansammlungen an Textilien oder harten Oberflächen.
10. Verfahren zur Reinigung von Textilien oder harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein festes Wasch-oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1-8 verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/077187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/386 C11D7/26 C11D7/36
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, COMPENDEX, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/106593 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 10 July 2014 (2014-07-10)	1-6,9,10
Y	sequence 2 page 77	7
X	WO 2015/189372 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 17 December 2015 (2015-12-17)	1-6,8-10
Y	sequence 33 pages 81-82	7
X	WO 2016/092009 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 16 June 2016 (2016-06-16)	1-3
Y	sequence 2	
	US 5 837 010 A (BAECK ANDRE [BE] ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) Beispiel 7 / 3. Spalte	7
	-/--	



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

13 February 2018

Date of mailing of the international search report

22/02/2018

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

Götz, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/077187

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 077 818 A (BAECK ANDRE CESAR [BE] ET AL) 20 June 2000 (2000-06-20) Beispiel 6 / Spalten C und D sowie Beispiel 9 -----	7
Y	US 5 786 316 A (BAECK ANDRE CESAR [BE] ET AL) 28 July 1998 (1998-07-28) Beispiel 7 / 3. Spalte -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/077187

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2014106593	A1	10-07-2014	CN	104903443 A		09-09-2015
			EP	2941485 A1		11-11-2015
			US	2015337278 A1		26-11-2015
			WO	2014106593 A1		10-07-2014

WO 2015189372	A1	17-12-2015	CN	106459944 A		22-02-2017
			EP	3155083 A1		19-04-2017
			US	2017240877 A1		24-08-2017
			WO	2015189372 A1		17-12-2015

WO 2016092009	A1	16-06-2016	AU	2015359359 A1		20-07-2017
			DE	102014018149 A1		16-06-2016
			EP	3230429 A1		18-10-2017
			WO	2016092009 A1		16-06-2016

US 5837010	A	17-11-1998	AR	000155 A1		21-05-1997
			AR	034539 A2		03-03-2004
			BR	9510332 A		02-06-1998
			CA	2205413 A1		30-05-1996
			CN	1171810 A		28-01-1998
			DE	69522579 D1		11-10-2001
			DE	69522579 T2		11-07-2002
			EP	0792342 A1		03-09-1997
			ES	2163535 T3		01-02-2002
			JP	H10509474 A		14-09-1998
			US	5837010 A		17-11-1998
			US	6133220 A		17-10-2000
			WO	9616153 A1		30-05-1996

US 6077818	A	20-06-2000	NONE			

US 5786316	A	28-07-1998	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/386 C11D7/26 C11D7/36 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, COMPENDEX, FSTA		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/106593 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 10. Juli 2014 (2014-07-10)	1-6,9,10
Y	Sequenz 2 Seite 77	7

X	WO 2015/189372 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 17. Dezember 2015 (2015-12-17)	1-6,8-10
Y	Sequenz 33 Seiten 81-82	7

X	WO 2016/092009 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 16. Juni 2016 (2016-06-16)	1-3
	Sequenz 2	

Y	US 5 837 010 A (BAECK ANDRE [BE] ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17)	7
	Beispiel 7 / 3. Spalte	

	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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
13. Februar 2018		22/02/2018
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 Götz, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 077 818 A (BAECK ANDRE CESAR [BE] ET AL) 20. Juni 2000 (2000-06-20) Beispiel 6 / Spalten C und D sowie Beispiel 9 -----	7
Y	US 5 786 316 A (BAECK ANDRE CESAR [BE] ET AL) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Beispiel 7 / 3. Spalte -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/077187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014106593 A1	10-07-2014	CN 104903443 A	09-09-2015
		EP 2941485 A1	11-11-2015
		US 2015337278 A1	26-11-2015
		WO 2014106593 A1	10-07-2014
WO 2015189372 A1	17-12-2015	CN 106459944 A	22-02-2017
		EP 3155083 A1	19-04-2017
		US 2017240877 A1	24-08-2017
		WO 2015189372 A1	17-12-2015
WO 2016092009 A1	16-06-2016	AU 2015359359 A1	20-07-2017
		DE 102014018149 A1	16-06-2016
		EP 3230429 A1	18-10-2017
		WO 2016092009 A1	16-06-2016
US 5837010 A	17-11-1998	AR 000155 A1	21-05-1997
		AR 034539 A2	03-03-2004
		BR 9510332 A	02-06-1998
		CA 2205413 A1	30-05-1996
		CN 1171810 A	28-01-1998
		DE 69522579 D1	11-10-2001
		DE 69522579 T2	11-07-2002
		EP 0792342 A1	03-09-1997
		ES 2163535 T3	01-02-2002
		JP H10509474 A	14-09-1998
		US 5837010 A	17-11-1998
		US 6133220 A	17-10-2000
		WO 9616153 A1	30-05-1996
US 6077818 A	20-06-2000	KEINE	
US 5786316 A	28-07-1998	KEINE	