

(19)



(11)

EP 3 074 494 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.04.2018 Patentblatt 2018/14

(51) Int Cl.:
C11D 3/04 (2006.01) **C11D 3/386** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14799793.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/075008

(22) Anmeldetag: **19.11.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/078742 (04.06.2015 Gazette 2015/22)

(54) **LIPASESTABILISIERUNG IN GESCHIRRSPÜLMITTELN**

LIPASE STABILIZATION IN DISHWASHING DETERGENTS

STABILISATION DE LIPASE DANS DES DÉTERGENTS POUR LA VAISSELLE

(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: **27.11.2013 DE 102013224250**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.2016 Patentblatt 2016/40

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

(72) Erfinder:

- **HELLMUTH, Hendrik
40237 Düsseldorf (DE)**
- **O'CONNELL, Timothy
40547 Düsseldorf (DE)**
- **WEBER, Thomas
41541 Dormagen (DE)**
- **LAUFS, Brian
41363 Jüchen (DE)**
- **TACHIKAWA, Kaoru
CH-8902 Urdorf (CH)**

- **PEGELow, Ulrich
40597 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A1- 2 535 401 EP-A2- 0 481 542
WO-A1-93/21299 WO-A1-2009/140481
WO-A1-2013/064356 US-A1- 2002 183 229
US-B1- 6 376 451 US-B1- 6 774 099**

- **TORCHILIN V P ET AL: "Enzyme stabilization without carriers", ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, STONEHAM, MA, US, Bd. 1, 1. April 1979 (1979-04-01), Seiten 74-81, XP001390717, ISSN: 0141-0229**
- **"STABILIZATION OF LIQUID ENZYME PREPARATIONS FOR CONTACT LENS RINSE", RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr. 353, 1. September 1993 (1993-09-01), Seite 612, XP000402952, ISSN: 0374-4353**
- **BAHN M ET AL: "Enzymes for Detergents", BIOTEC,, Bd. 1, 1. Januar 1987 (1987-01-01), Seiten 119-130, XP001390719,**

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 3 074 494 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft enzymhaltige flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, mit verbesserter Enzymstabilität.

[0002] Übliche Wasch- oder Reinigungsmittel des Marktes enthalten Tenside zur Entfernung von Schmutz und Flecken. In der Regel werden hierbei Kombinationen aus mehreren Tensiden, insbesondere aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tenside verwendet. Diese Tenside allein sind häufig nicht in der Lage, Schmutz und Flecken hinreichend zu entfernen, so dass in modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln weitere Hilfsstoffe eingesetzt werden. Zu diesen weiteren Hilfsstoffen gehören Enzyme verschiedener Arten wie Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Mannanasen, Pektatlyasen. Dem Fachmann sind weitere Enzymklassen bekannt. Insbesondere hydrolytische Enzyme wie Proteasen, Amylasen oder Lipasen sind wegen ihrer unmittelbar reinigenden Wirkung Bestandteil zahlreicher Textil- oder Geschirrrreinigungsmittel.

[0003] Die für den Endverbraucher entscheidende Reinigungswirkung der in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Enzyme wird neben der Enzymstruktur in wesentlichem Maße auch durch die Art der Konfektionierung dieser Enzyme und ihrer Stabilisierung gegen Umwelteinflüsse bestimmt.

[0004] Wasch- oder reinigungsaktive Enzyme werden sowohl in fester als auch in flüssiger Form konfektioniert. Zur Gruppe der festen Enzymzubereitungen zählen insbesondere die aus mehreren Inhaltsstoffen bestehenden Enzymgranulate, die ihrerseits vorzugsweise in feste Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Flüssige oder gelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten im Gegensatz hierzu häufig flüssige Enzymzubereitungen, wobei diese, anders als die Enzymgranulate gegen äußere Einflüsse weit weniger geschützt sind.

[0005] Zur Erhöhung der Stabilität derartiger Enzym-haltiger flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel wurden eine Reihe unterschiedlicher Schutzmaßnahmen vorgeschlagen. So lehrt beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 20 38 103 (Henkel) die Stabilisierung von Enzym-haltigen Geschirrspülmitteln durch Saccharide, während in dem europäischen Patent EP 646 170 B1 (Procter & Gamble) Propylenglykol zur Enzymstabilisierung in flüssigen Reinigungsmitteln offenbart wird.

Als reversible Proteaseinhibitoren sind im Stand der Technik Polyole, insbesondere Glycerin und 1,2-Propylenglycol beschrieben. Eine entsprechende technische Offenbarung findet sich beispielsweise in der internationalen Anmeldung WO 02/08398 A2 (Genencor).

[0006] Die Stabilisierung von Proteasen in wässrigen Reinigungsmitteln durch Calciumsalze wie Calciumformiat, Calciumacetat oder Calciumpropionat beschreibt das US-amerikanische Patent 4,318, 818 (Procter & Gamble). Salze mehrwertiger Kationen wie Calciumkationen führen jedoch in diesen wässrigen Systemen, insbesondere in manuellen Geschirrspülmitteln häufig zu Trübungen während der Lagerung. Dieser negative Effekt verstärkt sich bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen. Dadurch sind die möglichen Einsatzkonzentrationen limitiert, so dass keine ausreichende enzymstabilisierende Wirkung garantiert werden kann. Insbesondere die Stabilisierung von Lipasen wird allerdings ebenfalls nicht beschrieben.

[0007] Eine zweite Gruppe bekannter Stabilisatoren bilden Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester. Darunter sind vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren zu erwähnen, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA) beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Letztgenannte Verbindungen als Enzymstabilisatoren sind beispielsweise offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO 96/41859 A1 (Novo Nordisk). Allerdings weisen beispielsweise Borsäuren und Borsäurederivate oftmals den Nachteil auf, dass sie mit anderen Inhaltsstoffen einer Zusammensetzung, insbesondere Wasch- bzw. Reinigungsmittelinhaltstoffen, unerwünschte Nebenprodukte bilden, so dass diese in den betreffenden Mitteln nicht mehr für den erwünschten Reinigungszweck zur Verfügung stehen oder sogar als Verunreinigung auf dem Waschgut zurückbleiben. Ferner werden Borsäuren bzw. Borate unter Umweltaspekten als nachteilig betrachtet.

[0008] Die internationale Patentanmeldung WO 2011/147665 beschreibt flüssige Reinigungsmittel, welche 20 bis 70 Gew.-% Wasser, mindestens eine Amylase-Zubereitung, mindestens eine Calciumionenquelle und Milchsäure oder ein Milchsäuresalz enthalten.

[0009] Ferner werden in Tensidzubereitungen, insbesondere in Wasch- oder Reinigungsmitteln, zunehmend Lipasen eingesetzt. Eine Lipase ist ein Enzym, das die Hydrolyse von Esterbindungen in Lipid-Substraten, insbesondere in Fetten und Ölen, katalysiert. Lipasen stellen daher eine Gruppe der Esterasen dar. Lipasen sind im Allgemeinen vielseitige Enzyme, die eine Vielzahl an Substraten akzeptieren, beispielsweise aliphatische, alizyklische, bizyklische und aromatische Ester, Thioester und aktivierte Amine. Lipasen wirken gegen Fettrückstände auf Oberflächen, wie etwa in verschmutzter Wäsche oder auf verschmutztem Geschirr durch Katalyse der Hydrolyse (Lipolyse) besagter Fettrückstände. Lipasen 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 Fetten und Ölen bestehen können. Die in den aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Lipasen sind üblicherweise mikrobiellen Ursprungs und stammen in der Regel aus Bakterien oder Pilzen, beispielsweise der Gattungen Bacillus, Pseudomonas, Acinetobacter, Micrococcus,

Humicola, Trichoderma oder Trichosporon. Lipasen werden üblicherweise nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, beispielsweise durch transgene Expressionswirte der Gattungen Bacillus oder durch filamentöse Pilze.

Generell sind nur ausgewählte Lipasen für den Einsatz in flüssigen Tensidzubereitungen überhaupt geeignet. Viele Lipasen zeigen in derartigen Zubereitungen keine ausreichende katalytische Leistung oder Stabilität. In Phosphonat-haltigen flüssigen Tensidzubereitungen ist diese Problematik noch gravierender, beispielsweise auf Grund der komplexbildenden Eigenschaften der Phosphonate oder auf Grund von unvorteilhaften Wechselwirkungen zwischen dem Phosphonat und der Lipase.

Folglich haben lipasehaltige flüssige Tensidzubereitungen aus dem Stand der Technik den Nachteil, dass sie oftmals keine zufriedenstellende lipolytische Aktivität aufweisen und die Tensidzubereitung daher keine optimale Reinigungsleistung an lipase-sensitiven Anschmutzungen zeigt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit daher darin, eine Methode zur Stabilisierung von Lipasen in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, die zumindest einen Nachteil aus dem Stand der Technik wenigstens verbessert. Die Aufgabe bestand außerdem darin, flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer verbesserten Lipasestabilität bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass eine flüssige Tensidzubereitung, welche die Kombination einer derartigen Lipase mit einem oder mehreren einwertigen Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat oder Mischungen davon enthält, eine verbesserte Lagerstabilität der enthaltenen Lipase hat. Somit weist dieses erfindungsgemäße flüssige Wasch- und Reinigungsmittel vorteilhafte Reinigungsleistungen an lipase-sensitiven Anschmutzungen auf.

Vorteilhafterweise zeigt ein derartiges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel eine verbesserte Reinigungsleistung an mindestens einer, vorzugsweise an mehreren Lipase-sensitiven Anschmutzungen, insbesondere auf Textilien und/oder harten Oberflächen, insbesondere auf Geschirr. Weitere bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine vorteilhafte Reinigungsleistung hinsichtlich mindestens einer Lipase-sensitiven Anschmutzung bei Temperaturen zwischen 10 °C und 80 °C, vorzugsweise auch bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise zwischen 10 °C und 50 °C, zwischen 10 °C und 40 °C oder zwischen 20 °C und 40 °C. Hinsichtlich des einleitend erwähnten Standes der Technik handelt es bei der vorliegenden Erfindung daher um eine besonders vorteilhafte Auswahl von einer Lipase und einem Salz oder mehreren Salzen für ein flüssiges Reinigungsmittel, insbesondere für ein Handgeschirrspülmittel.

[0010] Unter flüssigen Reinigungsmitteln werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche verstanden, die unter normalen Anwendungsbedingungen fließfähig sind und deren Viskositäten in einem breiten Rahmen variieren können. Zu den flüssigen Zubereitungen zählen auch gelförmige oder pastöse Mittel, welche gegebenenfalls zusätzliche aus dem Stand der Technik bekannte Verdickungsmittel aufweisen können. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beruhen die flüssigen Mittel auf wässriger Basis.

Ein Handgeschirrspülmittel (synonym: manuelles Geschirrspülmittel) ist im Kontext der vorliegenden Erfindung ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das an die Verwendung zum manuellen Spülen von Geschirr besonders angepasst ist. Handgeschirrspülmittel sind demnach besonders dazu geeignet, Schmutz von harten Oberflächen zu lösen, weisen ein gutes Schaumvermögen und zudem eine besondere Hautverträglichkeit auf.

Das Handgeschirrspülmittel nach der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass es ein Schaumvermögen von mindestens 250 mL, gemessen nach der DIN-Methode 53 902, Teil 2 (Ross-Miles-Test), vorzugsweise von mindestens 300 mL aufweist. Dieses vorteilhafte Schaumverhalten ist typischerweise darauf zurückzuführen, dass das Handgeschirrspülmittel vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% eines anionischen Tensids, bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel, enthält. Der Gesamtgehalt an Tensid kann allerdings deutlich darüber liegen (siehe unten).

[0011] Um eine gute Hautverträglichkeit zu gewährleisten, liegt der pH Wert bei 9 oder darunter, vorzugsweise im Bereich von (jeweils einschließlich) 4 bis 9. Bevorzugt sind pH Werte zwischen pH 5 und pH 8,5 (jeweils einschließlich), insbesondere bevorzugt ist ein pH Wert von 5,5 bis 8,0 und ganz besonders bevorzugt von 7 bis 8 (jeweils einschließlich). Vorzugsweise enthalten Handgeschirrspülmittel außerdem keine Bleichmittel wie z.B. Natriumpercarbonat und Natriumborat. Die Hautverträglichkeit lässt sich als Reizpotential nach der OECD-Methode No. 404 bestimmen. Es beträgt vorzugsweise höchstens 65 %.

[0012] Die Erfindung betrifft somit ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das einen Mindestgehalt von 5 Gew.-% eines anionischen Tensids, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, und einen pH Wert von ≤ 9 aufweist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend mindestens eine Lipase und - bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung - mindestens 0,05 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,35 Gew.-% eines einwertigen Kations, wobei die Kationenquelle ausgewählt ist aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat oder Gemischen dieser Kationen.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des Kations oder der Kationen an der Gesamtzusam-

mensetzung 0,35 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,35 bis 4 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,35 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,35 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,35 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0014] Eine in einem erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel, insbesondere in einem erfindungsgemäßen Handgeschirrspülmittel enthaltene Lipase weist eine lipolytische Aktivität auf, das heisst, sie ist zur Hydrolyse (Lipolyse) von Lipiden wie Glyceriden oder Cholesterinestern befähigt. Ferner ist die in einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung bevorzugt enthaltene Lipase natürlicherweise in einem Mikroorganismus der Art *Rhizopus oryzae* oder *Mucor javanicus* vorhanden. Natürlicherweise vorhanden bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Lipase ein eigenes Enzym des Mikroorganismus ist. Die Lipase kann folglich in dem Mikroorganismus von einer Nukleinsäuresequenz exprimiert werden, die Teil der chromosomalen DNA des Mikroorganismus in seiner Wildtyp-Form ist. Sie bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz ist folglich in der Wildtyp-Form des Mikroorganismus vorhanden und/oder kann aus der Wildtyp-Form des Mikroorganismus aus diesem isoliert werden. Im Gegensatz hierzu wäre eine nicht natürlicherweise in dem Mikroorganismus vorhandene Lipase bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz mit Hilfe gentechnischer Verfahren in den Mikroorganismus gezielt eingebracht worden, so dass der Mikroorganismus um die Lipase bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz bereichert worden wäre. Jedoch kann eine Lipase, die natürlicherweise in einem Mikroorganismus der Art *Rhizopus oryzae* oder *Mucor javanicus* vorhanden ist, aber durchaus rekombinant von einem anderen Organismus hergestellt worden sein.

[0015] Der Pilz *Rhizopus oryzae* zählt zur Klasse der Zygomyceten (Unterklasse Incertae sedis), hierin zur Ordnung Mucorales und hierin wiederum zur Familie Mucoraceae und der Gattung *Rhizopus*. Der Pilz *Mucor javanicus* zählt ebenfalls zur Klasse der Zygomyceten (Unterklasse Incertae sedis), hierin zur Ordnung Mucorales und hierin wiederum zur Familie Mucoraceae, hierin dann zur Gattung *Mucor*. Die Bezeichnungen *Rhizopus oryzae* und *Mucor javanicus* sind die biologischen Artbezeichnungen innerhalb der jeweiligen Gattung.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Tensidzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass die Lipase eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist. Zunehmend bevorzugt ist die Aminosäuresequenz zu mindestens 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% und ganz besonders bevorzugt zu 100% identisch zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz. SEQ ID NO. 1 ist die Sequenz einer reifen (maturen) Lipase aus *Rhizopus oryzae*.

[0017] Erfindungsgemäß bevorzugte Lipasen sind die von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals unter den Bezeichnungen Lipase M-AP10®, Lipase LE® und Lipase F® (auch Lipase JV®) erhältlichen Lipasenzymen. Die Lipase F® ist beispielsweise natürlicherweise in *Rhizopus oryzae* vorhanden. Die Lipase M-AP10® ist beispielsweise natürlicherweise in *Mucor javanicus* vorhanden. Weitere besonders bevorzugte Lipasen und Lipasenzubereitungen sind kommerziell unter dem Handelsnamen Lipex von dem Unternehmen Novozymes (Dänemark) zu beziehen und vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Reinigungszusammensetzungen einsetzbar. Besonders bevorzugt ist auch die Lipase Lipex 100 L (ex Novozymes A/S, Dänemark).

[0018] Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Solch ein Vergleich erfolgt dadurch, dass ähnliche Abfolgen in den Nukleotidsequenzen oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Dieser Sequenzvergleich erfolgt vorzugsweise basierend auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S. F., Gish, W., Miller, W., Myers, E. W. & Lipman, D. J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of Protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S. 3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- bzw. Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden üblicherweise mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise 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 bzw. Algorithmen basieren. Häufig genutzt werden beispielsweise Clustal (vgl. beispielsweise Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500) oder T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) sowie BLAST oder FASTA für die Datenbanksuche, beziehungsweise Programme, die auf diesen Programmen bzw. Algorithmen basieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Sequenzvergleiche und Alignments bevorzugt mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Default-Parametern erstellt.

[0019] Solch ein Vergleich erlaubt eine Aussage über die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen zueinander. Sie

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

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist eine erfindungsgemäße Tensidzubereitung ferner dadurch gekennzeichnet, dass ihre Reinigungsleistung mindestens derjenigen einer Tensidzubereitung entspricht, die eine Lipase beinhaltet, die eine Aminosäuresequenz gemäß SEQ ID NO. 1 aufweist, wobei die Reinigungsleistung in einem Waschsystem bestimmt wird, das ein Waschmittel in einer Dosierung zwischen 2,0 und 9,0 Gramm pro Liter Waschflotte sowie die Lipase enthält, wobei die zu vergleichenden Lipasen aktivitätsgleich eingesetzt sind und die Reinigungsleistung gegenüber einer oder mehrerer der Anschmutzungen Russ/Mineralöl auf Baumwolle, Russ/Olivenöl auf Baumwolle, Pigment/Öl auf Baumwolle oder Hautfett (Sebum)/Kohlenschwarz, auf Baumwolle, insbesondere gegenüber einer oder mehrerer der Anschmutzungen

- Russ/Mineralöl auf Baumwolle: Produkt Nr. C-01 erhältlich von CFT (Center For Testmaterials) B. V. Vlaardingen, Niederlande
- Russ/Olivenöl auf Baumwolle: Produkt Nr. C-02 erhältlich von CFT (Center For Testmaterials) B. V. Vlaardingen, Niederlande
- Pigment/Öl auf Baumwolle: Produkt Nr. C-09 erhältlich von CFT (Center For Testmaterials) B. V. Vlaardingen, Niederlande
- Hautfett (Sebum)/Kohlenschwarz, auf Baumwolle: Produkt Nr. C-S-32 erhältlich von CFT (Center For Testmaterials) B. V. Vlaardingen, Niederlande, bestimmt wird durch Messung des Weissheitsgrades der gewaschenen Textilien, der Waschvorgang für mindestens 30 Minuten, optional 60 Minuten, bei einer Temperatur von 40 °C erfolgt und das Wasser eine Wasserhärte zwischen 15,5 und 16,5° (deutsche Härte) aufweist.

[0021] Die Lipaseaktivität wird in fachüblicher Weise bestimmt, und zwar vorzugsweise wie beschrieben in Bruno Stellmach, "Bestimmungsmethoden Enzyme für Pharmazie, Lebensmittelchemie, Technik, Biochemie, Biologie, Medizin" (Steinkopff Verlag Darmstadt, 1988, S. 172 ff). Hierbei werden Lipase-haltige Proben zu einer Olivenölemulsion in emulgatorhaltigem Wasser gegeben und bei 30 °C und pH 9,0 inkubiert. Dabei werden Fettsäuren freigesetzt. Diese werden mit einem Autotitrator über 20 min. laufend mit 0,01 N Natronlauge titriert, so dass der pH-Wert konstant bleibt ("pH-stat-Titration"). Anhand des Natronlauge-Verbrauchs erfolgt mittels Bezug auf eine Referenzlipaseprobe die Bestimmung der Lipaseaktivität. Eine weitere geeignete Methode zur Messung der Lipaseaktivität ist die Freisetzung eines Farbstoff aus einem geeigneten pNP-gelabelten Substrat.

[0022] Zahlreiche Lipasen werden als sogenannte Präproteine, also zusammen mit einem Propeptid und/oder einem Signalpeptid gebildet. Häufig handelt es sich bei Pro- und/oder Signalpeptid um N-terminale Sequenzen. Im Zuge des Faltungs- und/oder Sekretionsprozesses des Proteins werden Signal- und/oder Propeptid abgespalten, so dass nach der Abspaltung des Pro- und/oder Signalpeptids die dann reife (mature) Lipase ihre katalytische Aktivität ohne die ursprünglich vorhandenen N-terminalen Aminosäuren ausübt. Für technische Anwendungen allgemein und insbesondere im Rahmen der Erfindung sind die reifen (maturen) Lipasen, d. h. die nach ihrer Herstellung prozessierten Enzyme, gegenüber den Präproteinen bevorzugt. Die Lipasen können ferner von den sie produzierenden Zellen nach der Herstellung der Polypeptidkette modifiziert werden, beispielsweise durch Anknüpfung von Zuckermolekülen, Formylierungen, Aminierungen, usw. Solche Modifikationen sind posttranslationale Modifikationen und können, müssen jedoch nicht einen Einfluss auf die Funktion der Lipase ausüben.

[0023] Ferner kann die in einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung enthaltene Lipase an Trägerstoffe adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. In der Wasch- bzw. Reinigungsflotte, also unter Anwendungsbedingungen, wird die Lipase dann freigesetzt und kann ihre lipolytische Wirkung entfalten.

[0024] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel einge-

geschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil. Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0025] 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. Der Aktivenzymproteingehalt kann mittels "Active-Site"-Titration der Lipasepräparation gemäss Rotticci et al.: "An active-site titration method for lipases" (Biochim. Biophys. Acta 1483(1), Seite 132-140) bestimmt werden. Hierbei werden verschiedene Konzentrationen des Enzyms in einem entsprechenden Puffersystem mit einem Überschuss an Inhibitor (Methyl-p-nitrophenyl-n-hexylphosphonat) versehen und die freiwerdende Menge an p-Nitrophenolat mittels Spektrophotometrie bei 400 nm bestimmt.

[0026] 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.

[0027] Eine erfindungsgemäße 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.

[0028] Eine Tensidzubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann daher auch die Wasch- bzw. Reinigungsflotte selbst sein.

[0029] 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 .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Reinigungsmittel eine Lipase-Zubereitung und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Enzyme. Der Anteil an Enzym (= käuflich erhältliche Enzymzubereitung) an der erfindungsgemäßen Reinigungszusammensetzung beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0030] Das Salz des einwertigen Kations, welches als Kationenionenquelle für das erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzung dient, ist ausgewählt aus den Kaliumsalzen Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemische davon.

[0031] Die Gesamtmenge der Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln kann in einem breiten Rahmen variieren und beispielsweise 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 55 Gew.-% und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete und bevorzugte Tenside, Enzyme, Enzymzubereitungen, Hilfsstoffe sowie weitere Eigenschaften der manuellen Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden beschrieben.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge der Tenside 10 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittel ein Handgeschirrspülmittel.

Der pH-Wert des Reinigungsmittels, insbesondere des Handgeschirrspülmittels der vorliegenden Erfindung, beträgt bevorzugt 5,5 bis 9, besonders bevorzugt 6 bis 8.

Die anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trikanolamin in situ zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

[0033] Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein manuelles Geschirrspülmittel, enthält ein oder mehrere anionische Tenside in einer Menge von bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 25 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge der anionischen Tenside in der Zusammensetzung ungefähr 8,75 Gew.-%.

Zu den insbesondere in manuellen Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Aniontensiden zählen vor allem Alkylethersulfate und Alkylsulfonate.

Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, INCI Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade ($n = 1$ bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 2 EO, wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+2EO-sulfat.

[0034] Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein manuelles Geschirrspülmittel, enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von 2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 25 Gew.-%.

[0035] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge der Alkylethersulfate in der Zusammensetzung ungefähr 8,75 Gew.-%.

[0036] Die Alkylsulfonate (INCI Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 14 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

[0037] Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die - sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrunde liegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden - Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (n-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (i-Ethersulfonate) mit mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet.

[0038] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (INCI Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

[0039] Ein bevorzugtes manuelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere sekundäre Alkylsulfonate in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%.

[0040] Weitere mögliche einsetzbare Aniontenside sind dem Fachmann aus dem einschlägigen Stand der Technik zu Wasch- oder Reinigungsmitteln bekannt. Hierzu zählen insbesondere aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfosäureester), Ligninsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

[0041] Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $-O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate).

[0042] Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

[0043] In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelauryl-polyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als Tego® Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

[0044] In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

[0045] Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfo-succinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfo-succinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfo-succinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/- MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium- C_{16-18} -alkoxypropylen-sulfosuccinamat.

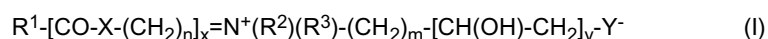
[0046] Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO-84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na- NH_4 -Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono- $\text{C}_{12/14}$ -3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäure-diisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono- $\text{C}_{12/18}$ -ester (Texin® 128-P), insbesondere

der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

[0047] In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäure-
retenside ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate
und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vor-
zugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt
0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0048] Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt
werden können, zählen Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside,
von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

[0049] Geeignete Betaine, welche vor allem in manuellen Geschirrspülmitteln Einsatz finden, sind die Alkylbetaine,
die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und ge-
nügen vorzugsweise Formel I,



in der

R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter
 C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

X NH , NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S ,

n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R^2, R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbeson-
dere aber ein Methylrest,

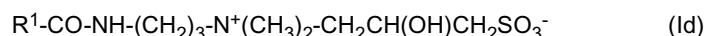
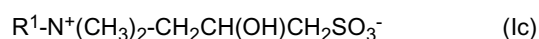
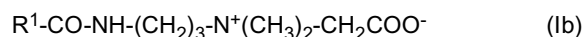
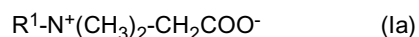
m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,

y 0 oder 1 und

Y COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

[0050] Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch
Carbobetaine.

[0051] Bevorzugte Betaine sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine
der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

[0052] Besonders bevorzugte Betaine sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib),
äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

[0053] Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Al-
mondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine,
Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine,
Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-
Betaine, Coco-Hydroxy-sultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl
Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethi-
cone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Beta-
ine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Min-
kamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydro-
xysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl
Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Beta-
ine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl
Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl

Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocamidopropylbetain).

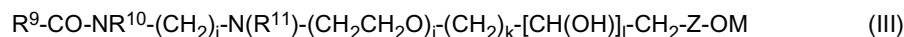
[0054] Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Betaine in einer Menge von 0,3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-%.

[0055] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge der Betaine in der Zusammensetzung etwa 1,25 Gew.-%.

[0056] Die im erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt enthaltenen Tenside a) Alkylethersulfat, b) sekundäres Alkansulfonat und c) Betain, sind vorzugsweise in einem Verhältnis a) : b) : c) von 5:2:1 bis 3:1:1 vorhanden.

[0057] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind im erfindungsgemäßen Mittel die folgenden Tenside a) Alkylethersulfat und b) Betain vorhanden, vorzugsweise in einem Verhältnis a) : b) von 5:1 bis 10:1, bevorzugt 6:1 bis 8:1, besonders bevorzugt 7:1.

[0058] Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



in der

R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

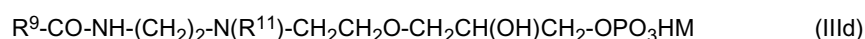
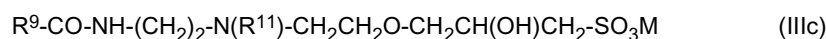
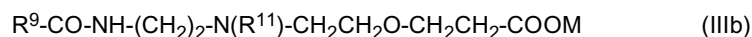
k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,

Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

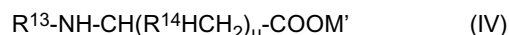
[0059] Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,



in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

[0060] Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallowamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

[0061] Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
 u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und
 M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

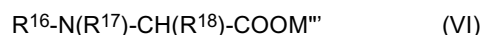
alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der

R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und
 M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),



in der

R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,
 R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $\text{H}_2\text{NCH(R}^{18}\text{)COOH}$, und
 M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

[0062] Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

[0063] Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

[0064] Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}\text{CO}$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}\text{COOH}$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefassten Acylderivate, z.B. Sodium

Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

[0065] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt.

[0066] Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

[0067] Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoter Tensid aus der Gruppe umfassend Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-coccos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

[0068] In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 8 Gew.-%. In noch einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%.

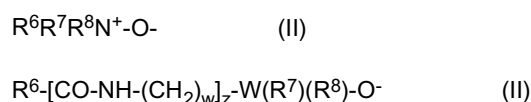
[0069] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 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 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 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. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Insbesondere bevorzugt enthält das Handgeschirrspülmittel einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0070] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in dem Handgeschirrspülmittel bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel.

[0071] Diese nichtionischen Tenside weisen in Kombination mit einem Aminoxid eine gute Reinigungsleistung an Fettverschmutzten harten Oberflächen, wie beispielsweise Geschirr, auf.

[0072] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxyate, aber auch Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

[0073] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,



in der

R⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe -CO-NH-(CH₂)_z- und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe -O-(CH₂)_z- an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

R⁷, R⁸ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

[0074] Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopro-

pylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Bevorzugte Aminoxide sind beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocamidopropylaminoxid), aber auch N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristylcetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

[0075] Der Gehalt an Aminoxid beträgt in dem Handgeschirrspülmittel bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel.

[0076] Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glycerynglykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C₁₋₂₂-Alkoholen oder Glykolen wie Ethylen- und/oder Propylenglykol, wobei die Zuckerhydroxygruppe auch Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolreste tragen kann. Die Ester sind die Reaktionsprodukte einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer Carbonsäure, insbesondere einer C₆₋₂₂-Fettsäure.

[0077] Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel R'C(O)N(R'')[Z], in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C₁₋₅-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl- oder n-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrest, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

[0078] Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel RⁱO(AO)_a[G]_x, in der Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylenoxygruppe, z.B. eine Ethylenoxy- oder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe (AO)_a auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten Rⁱ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

[0079] APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

[0080] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest Rⁱ kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

[0081] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest Rⁱ aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylal-

kohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0082] Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert ($a = 0$) und genügen Formel $RO[G]_x$, in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest, und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1, 1 bis 3, insbesondere 1, 2 bis 1, 6, stehen. Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise C_{8-10} - und ein C_{12-14} -Alkyl-polyglucosid mit einem DP-Grad von 1, 4 oder 1, 5, insbesondere C_{8-10} - Alkyl-1, 5-glucosid und C_{12-14} -Alkyl-1, 4-glucosid.

[0083] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationenside; INCI Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0084] Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, 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.

[0085] Besonders bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

[0086] QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

[0087] Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammonium-chlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Din-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist das Kokospentaothoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

[0088] Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf kationische Tenside verzichtet.

[0089] Vorteilhafterweise sind in einer Ausführungsform der Erfindung in dem erfindungsgemäßen Mittel keine Buildersubstanzen vorhanden, welche Calcium-fällende Eigenschaften aufweisen. Dementsprechend wird ein Mittel bevorzugt, welches insbesondere keine Carbonat-haltigen Salze enthält.

[0090] Der Einsatz anderer Buildersubstanzen, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen kann hingegen von Vorteil sein.

[0091] Organische Buildersubstanzen, welche in Handgeschirrspülmittel 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, Nitriolotriessigsäure (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.

[0092] 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.

[0093] 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.

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.

[0094] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Handgeschirrspülmitteln eingesetzt.

[0095] Der Wassergehalt des bevorzugten flüssigen und wässrigen Handgeschirrspülmittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

[0096] Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder zusätzlicher Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken.

[0097] Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der enzymatischen Handgeschirrspülmittel besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist das Glycerin sowie das 1,2-Propylenglykol.

[0098] Im Hinblick auf die manuelle Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel wird in einer bevorzugten Ausführungsform aber auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet.

[0099] Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

[0100] Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise weitere Tenside, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung sowie weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperglan® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), die in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein können.

[0101] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,03 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-% eines Konservierungsmittels in der Zusammensetzung enthalten.

[0102] Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%, wobei wie oben beschrieben auf Calcium-fällende Buildersubstanzen weitestgehend verzichtet wird.

[0103] Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan® CP 10), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan® HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-7608) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878.

[0104] Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol® CHT 12), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon® ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal® SL). Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet® MO-84 R2W, Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese

Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

[0105] Die für das erfindungsgemäße flüssige Mittel bevorzugte Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 min⁻¹ - gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ Brookfield LV DV II und Spindel 31 - im Bereich von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 200 bis 800 mPa·s, äußerst bevorzugt 300 bis 700 mPa·s, beispielsweise 300 bis 400 mPa·s. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann - insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels - durch Verdickungsmittel erhöht und/oder - insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels - durch die enthaltenen wasserlöslichen anorganischen Salze sowie durch Lösungsmittel verringert werden.

[0106] Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

[0107] Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

[0108] Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2-15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol® erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver Keltrol® T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol® RD (Readily Dispersable).

[0109] Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z.B. Carbopol® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

[0110] Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn® 33 (vernetzt), Acusol® 810 und Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol® ETD2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473).

[0111] Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%.

[0112] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

[0113] Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

[0114] Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann - insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% - zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

[0115] Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von

Dicarbonsäure(salze)n.

[0116] Als antibakterielle Komponente können erfindungsgemäße Mittel auch elementares Silber und/oder eine Silberverbindung enthalten.

[0117] Milchsäure hat auch den Vorteil, dass sie wie Benzoesäure oder auch Salicylsäure als pH-Regulator und/oder Puffer-Substanz die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen bzw. verstärken kann

[0118] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen flüssigen Mittels kann aber auch mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei - insbesondere bei gewünschter Haut- und Handverträglichkeit - ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8,5 und insbesondere 7,0 bis 8,0, bevorzugt ist. Es hat sich gezeigt, dass das enzymhaltige Handgeschirrspülmittel, welche Kaliumionen, insbesondere solche aus Kaliumacetat als Kaliumionenquelle, als Enzymstabilisator enthalten, bei pH-Werten oberhalb von 7 zu besonders hohen Enzymaktivitäten und damit Enzymstabilitäten auch nach einer Lagerung der Mittel bei 30 °C führen. Erfindungsgemäße Mittel mit einem pH-Wert oberhalb von 7 werden daher ganz besonders bevorzugt, insbesondere Mittel mit pH 8. Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

Ein flüssiges Mittel kann weiterhin Hydrotrope enthalten. Hierbei handelt es sich um Löslichkeitsvermittler. Geeignete Hydrotrope sind beispielsweise Harnstoff, Butylglycol, oder aliphatische kurzkettige anionische oder amphotere Lösungsvermittler.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Salzen zur Erhöhung der Stabilität von Enzymen, insbesondere von Lipase, in flüssigen Reinigungsmitteln, insbesondere in Handgeschirrspülmitteln.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung beträgt der Anteil der Salze 0,6 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,75 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0119] Die Salze der einwertigen Kationen sind dabei ausgewählt aus den anorganischen oder organischen Salzen des Kaliums, bevorzugt aus den Halogeniden, Sulfaten, Sulfiten, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Nitraten, Nitriten, Phosphaten, Formiaten, Acetaten, Propionaten, Citraten, Malaten, Tartraten, Succinaten, Oxalaten, Lactaten, sowie Gemischen davon. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Verwendung der vorliegenden Erfindung ist das Salz ausgewählt aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemischen davon.

[0120] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung, insbesondere zur manuellen Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr, umfassend die Verwendung eines Reinigungsmittels, insbesondere eines Handgeschirrspülmittels gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0121] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Reinigungsmittel Anspruch 1 mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 9, enthaltend Wasser, ein anionisches Tensid, insbesondere eine Alkylethersulfat, ein amphoter Tensid, insbesondere ein Betain, eine Lipase und gegebenenfalls ein Konservierungsmittel sowie ein Kaliumkation aus einem entsprechenden Salz. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Reinigungsmittel mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8, enthaltend 20 bis 80 Gew.-% Wasser, 5 bis 15 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere eines Alkylethersulfats, 0,8 bis 3 Gew.-% eines amphoteren Tensids, insbesondere eines Betains, 0,001-2 Gew.-% einer Lipase und 0,05 bis 0,15 Gew.-% eines Konservierungsmittels sowie mindestens 0,05 Gew.-% eines einwertigen Kations aus 1 bis 3 Gew.-% eines entsprechenden Salzes, ausgewählt aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemischen davon. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Reinigungsmittel mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8, enthaltend ca. 80 Gew.-% Wasser, 8,75 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere eines Alkylethersulfats, 1,25 Gew.-% eines amphoteren Tensids, insbesondere eines Betains, 0,05 bis 1 Gew.-% einer Lipase und 0,05 bis 0,15 Gew.-% eines Konservierungsmittels sowie 0,35 bis 1 Gew.-% eines einwertigen Kations aus 1,5 Gew.-% eines entsprechenden Salzes, Salzes, ausgewählt aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemischen davon. In einer Ausführungsform soll das erfindungsgemäße enzymhaltige, insbesondere lipasehaltige und durch diese einwertigen Kationen stabilisierte Mittel zur Anwendung, also insbesondere zur Reinigung des verschmutzten Geschirrs, in Form eines Schaums entweder direkt auf die zu reinigende Oberfläche oder auf einen Schwamm, ein Tuch, eine Bürste oder ein anderes, gegebenenfalls angefeuchtetes, Reinigungshilfsmittel aufgetragen werden. Zur Schaumerzeugung eignet sich in besonderer Weise ein manuell aktivierter Sprühsponder, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühsponder, selbst Druck aufbauende Sprühsponder, Pumpsprühsponder und Triggersprühsponder, insbesondere Pumpschaumsponder, wie sie beispielsweise von der Firma Airspray, der Firma Taplast, der Firma Kelttec oder auch der Daiwa Can Company angeboten werden. Neben Triggerflaschen eignen sich auch Pumpsprühsponder und Triggersprühsponder mit einem Behälter aus Polyethylen, Polypropylen oder

Polyethylenterephthalat. Solche Triggerflaschen werden beispielsweise von der Firma Afa-Polytec angeboten. Der Sprühkopf ist vorzugsweise mit einer Schaumdüse ausgestattet.

[0122] Daneben kann das Mittel auch unter Zusatz eines geeigneten Treibmittels (z.B. n-Butan, ein Propan/Butan-Gemisch, Kohlendioxid, Stickstoff oder ein CO₂/N₂-Gemisch) in eine entsprechende Aerosolsprühflasche gefüllt werden.

Ein solcher Sprühsponder ist jedoch weniger bevorzugt.

[0123] Dementsprechend kann das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Erzeugnisses aus dem erfindungsgemäßen Mittel und einem Sprüh- oder Schaumspender, insbesondere Pumpschaumspender, in Verkehr gebracht werden.

[0124] Zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche wird das erfindungsgemäße insbesondere flüssige Handgeschirrspülmittel entweder direkt, das heißt unverdünnt, beispielsweise mittels eines Schwamms, auf die zu reinigende Oberfläche aufgebracht und anschließend mit Wasser wieder entfernt.

[0125] Alternativ kann das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel zunächst mit Wasser auf Konzentrationen von 1 : 1 bis 1 : 1000 verdünnt werden und anschließend wird die erhaltene Reinigungslösung mit der zu reinigenden Oberfläche in Kontakt gebracht.

Beispiele

Beispiel 1: Lagerstabilität bei Zusatz von Salzen

[0126] Für Lagerversuche wurden 10% Lipasezubereitung Lipex 100 L (ex Novozymes A/S, Dänemark) in die folgende Formulierung eingebracht:

	Einsatzmenge
Cocamidopropylbetain	1,25
Natriumlaurylethersulfat (2 EO)	8,75
Konservierungsmittel	0,10
Wasser, demineralisiert	auf 100 Gew.-%
pH-Wert	6

[0127] Die Mengenangaben verstehen sich hierbei als Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gesamtzusammensetzung.

[0128] In verschiedenen Ansätzen wurden jeweils 1,5 Gew.-% eines Salzes hinzugegeben. Die Anfangsaktivität der Proben wurde jeweils mittels eines geeigneten Assays bestimmt.

[0129] Geeignete Methoden zur Messung der Lipaseaktivität sind unter anderem die pH-Stat-Titration, Freisetzung eines Farbstoffes aus einem geeigneten pNP-gelabelten Substrat oder andere Methoden, die dem Fachmann allgemein bekannt sind und zum Teil im allgemeinen Teil der Beschreibung der vorliegenden Erfindung genannt sind.

[0130] Die Ansätze wurden 6 Tage bei 37 °C gelagert, durch Rühren gemischt und anschließend die Restaktivitäten bestimmt. Die einzelnen Ansätze zeigten folgende Restaktivitäten:

Ohne	NaCl	CaCl ₂	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Na-Acetat	K-Acetat
41 %	86 %	97 %	90 %	90 %	86 %	95 %	99 %

[0131] Damit konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Salzen einwertiger, zweiwertiger und dreiwertiger Kationen, insbesondere einwertiger und zweiwertiger Kationen, die Lagerstabilität von Lipase in flüssigen Reinigungsmitteln, insbesondere in Handgeschirrspülmitteln, deutlich gesteigert werden konnte.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend mindestens eine Lipase, mindestens 0,05 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,35 Gew.-% eines einwertigen Kations, wobei die Kationenquelle ausgewählt ist aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemischen davon und mindestens 5 Gew.-% Aniontensid, wobei der pH-Wert des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels bei 9 oder darunter liegt.

2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei der Anteil des mindestens einen Kations an der Gesamtzusammensetzung 0,35 bis 4 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,35 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,35 bis 2 Gew.-%

% und ganz besonders bevorzugt 0,35 bis 1 Gew.-% beträgt.

3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, das einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8,5, besonders bevorzugt 7 bis 8 aufweist und das 20 bis 80 Gew.-% Wasser, 5 bis 15 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere eines Alkylethersulfats, 0,8 bis 3 Gew.-% eines amphoteren Tensids, insbesondere eines Betains, 0,001 bis 2 Gew.-% einer Lipase und 0,05 bis 0,15 Gew.-% eines Konservierungsmittels sowie mindestens 0,05 Gew.-% eines einwertigen Kations aus 1 bis 3 Gew.-% eines entsprechenden Salzes, ausgewählt aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumformiat sowie Gemischen davon, umfasst.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine Lipase-Zubereitung und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Enzyme.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-% Enzym, bezogen auf reines Enzym und das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel ein Handgeschirrspülmittel ist.
7. Verwendung von Kaliumkationen zur Stabilisierung einer Lipase in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in Handgeschirrspülmitteln.
8. Verfahren zur Reinigung, insbesondere zur manuellen Reinigung von Oberflächen, insbesondere von harten Oberflächen und Geschirr, unter Verwendung eines Mittels gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

Claims

1. A liquid washing or cleaning agent comprising at least one lipase, at least 0.05 wt.%, preferably at least 0.15 wt.%, particularly preferably at least 0.25 wt.%, and very particularly preferably at least 0.35 wt.%, of a monovalent cation, wherein the cation source is selected from potassium chloride, potassium sulfate, potassium acetate, potassium formate and mixtures thereof, and at least 5 wt.% of an anionic surfactant, wherein the pH of the liquid washing and cleaning agent is 9 or less.
2. The washing or cleaning agent according to claim 1, wherein the proportion of the at least one cation in the total composition is from 0.35 to 4 wt.%, more preferably from 0.35 to 3 wt.%, particularly preferably from 0.35 to 2 wt.%, and very particularly preferably from 0.35 to 1 wt.%.
3. The washing or cleaning agent according to at least one of the preceding claims, which has a pH in the range of from 4 to 9, preferably from 5.5 to 8.5, particularly preferably from 7 to 8, and which comprises from 20 to 80 wt.% of water, from 5 to 15 wt.% of an anionic surfactant, in particular an alkylether sulfate, from 0.8 to 3 wt.% of an amphoteric surfactant, in particular a betaine, from 0.001 to 2 wt.% of a lipase, from 0.05 to 0.15 wt.% of a preservative, and at least 0.05 wt.% of a monovalent cation composed of from 1 to 3 wt.% of a corresponding salt, selected from potassium chloride, potassium sulfate, potassium acetate, potassium formate and mixtures thereof.
4. The washing or cleaning agent according to at least one of the preceding claims, containing a lipase preparation and optionally one or more additional enzymes.
5. The washing or cleaning agent according to at least one of the preceding claims, containing at most 5 wt.%, preferably from 0.001 to 2 wt.%, of an enzyme, based on a pure enzyme and the total weight of the composition.
6. The washing or cleaning agent according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the agent is a hand dishwashing agent.
7. The use of potassium cations for stabilizing a lipase in liquid washing or cleaning agents, in particular in hand dishwashing agents.

8. A method for cleaning, in particular for manually cleaning surfaces, in particular hard surfaces and dishes, using an agent according to at least one of claims 1 to 5.

5 Revendications

1. Produit de lavage ou de nettoyage liquide, comprenant au moins une lipase, au moins 0,05% en poids, de préférence au moins 0,15% en poids, de manière particulièrement préférée au moins 0,25 % en poids et de manière tout particulièrement préférée au moins 0,35 % en poids d'un cation monovalent, la source du cation étant sélectionnée parmi le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, l'acétate de potassium, le formiate de potassium, ainsi que des mélanges de ceux-ci, et au moins 5 % en poids de tensioactif anionique, le pH du produit de lavage ou de nettoyage liquide étant inférieur ou égal à 9.
2. Produit de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1, dans lequel la part de l'au moins un cation par rapport à la composition totale représente 0,35 à 4 % en poids, de manière davantage préférée 0,35 à 3 % en poids, de manière particulièrement préférée 0,35 à 2 % en poids et de manière tout particulièrement préférée 0,35 à 1 % en poids.
3. Produit de lavage ou de nettoyage selon au moins une des revendications précédentes, lequel a un pH compris dans une plage allant de 4 à 9, de préférence de 5,5 à 8,5, de manière particulièrement préférée de 7 à 8, et qui comprend 20 à 80 % en poids d'eau, 5 à 15 % en poids d'un tensioactif anionique, en particulier d'un alkyléthersulfate, 0,8 à 3 % en poids d'un tensioactif amphotère, en particulier d'une bétaine, 0,001 à 2 % en poids d'une lipase et 0,05 à 0,15 % en poids d'un agent conservateur ainsi qu'au moins 0,05 % en poids d'un cation monovalent provenant d'1 à 3 % en poids d'un sel correspondant, sélectionné parmi le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, l'acétate de potassium, le formiate de potassium ainsi que des mélanges de ceux-ci.
4. Produit de lavage ou de nettoyage selon au moins une des revendications précédentes, contenant une préparation de lipase et le cas échéant une ou plusieurs autres enzymes.
5. Produit de lavage ou de nettoyage selon au moins une des revendications précédentes, contenant au maximum 5 % en poids, de préférence 0,001 à 2 % en poids d'enzyme, par rapport à une enzyme pure et au poids total de la composition.
6. Produit de lavage ou de nettoyage selon au moins une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent est un détergent pour le lavage de la vaisselle à la main.
7. Utilisation de cations de potassium pour stabiliser une lipase dans des produits de lavage ou de nettoyage liquides, en particuliers dans des détergents pour le lavage de la vaisselle à la main.
8. Procédé de nettoyage, en particulier pour le nettoyage manuel de surfaces, notamment de surfaces dures et de la vaisselle, utilisant un produit selon au moins une des revendications 1 à 5.

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

- DE 2038103, Henkel [0005]
- EP 646170 B1 [0005]
- WO 0208398 A2, Genencor [0005]
- US 4318818 A [0006]
- WO 9641859 A1 [0007]
- WO 2011147665 A [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ALTSCHUL, S. F. ; GISH, W. ; MILLER, W. ; MYERS, E. W. ; LIPMAN, D. J.** Basic local alignment search tool. *J. Mol. Biol.*, 1990, vol. 215, 403-410 [0018]
- **ALTSCHUL, STEPHAN F. ; THOMAS L. MADDEN ; ALEJANDRO A. SCHAFER ; JINGHUI ZHANG ; HHENG ZHANG ; WEBB MILLER ; DAVID J. LIPMAN.** Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of Protein database search programs. *Nucleic Acids Res.*, 1997, vol. 25, 3389-3402 [0018]
- **CHENNA et al.** Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. *Nucleic Acid Research*, 2003, vol. 31, 3497-3500 [0018]
- **NOTREDAME et al.** T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. *J. Mol. Biol.*, 2000, vol. 302, 205-217 [0018]
- **BRUNO STELLMACH.** Bestimmungsmethoden Enzyme für Pharmazie, Lebensmittelchemie, Technik, Biochemie, Biologie, Medizin. Steinkopff Verlag Darmstadt, 1988, 172 ff [0021]
- **A. G. GORNALL ; C. S. BARDAWILL ; M. M. DAVID.** *J. Biol. Chem.*, 1948, vol. 177, 751-766 [0025]
- **ROTTICCI et al.** An active-site titration method for lipases. *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1483 (1), 132-140 [0025]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 8001-54-5 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 58390-78-6 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 57-09-0 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 121-54-0 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 7173-51-5-5 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 2390-68-3 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 123-03-5 [0087]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 15764-48-1 [0087]