

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
28. September 2017 (28.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/162646 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/386 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/056656

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2017 (21.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 204 061.8 22. März 2016 (22.03.2016) DE

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

(72) Erfinder: BUISKER, Detlef; Drosselstraße 6, 45134
Essen (DE). SCHMELING, Marianne; Baumsweg 16,
41352 Korschenbroich (DE). ZIPFEL, Johannes; Paul-
Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (DE).
O'CONNELL, Timothy; Mehlbeerenstr. 10, 86899
Landsberg am Lech (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— mit dem Sequenzprotokollteil der Beschreibung (Regel 5
Absatz 2 Buchstabe a)

(54) Title: CLEANING AGENT CONTAINING PROTEASE AND AMYLASE

(54) Bezeichnung : REINIGUNGSMITTEL ENTHALTEND PROTEASE UND AMYLASE

(57) Abstract: The present invention relates to a cleaning agent, preferably a dishwasher detergent, preferably a hand dishwashing detergent, comprising at least one protease and at least one amylase as defined herein. The invention also relates to the use of said type of cleaning agent for cleaning solid surfaces and to a method for cleaning hard surfaces using the described cleaning agent. The invention further relates to the use of a specific enzyme combination as defined herein for improving the cleaning action of a cleaning agent.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf ein Reinigungsmittel, bevorzugt ein Geschirrspülmittel, vorzugsweise ein Handgeschirrspülmittel, das mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase enthält, wie hierin definiert, sowie die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zum Reinigen von festen Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, unter Verwendung des beschriebenen Reinigungsmittels. Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer speziellen Enzymkombination wie hierin definiert zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels.



WO 2017/162646 A1

Reinigungsmittel enthaltend Protease und Amylase

Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf ein Reinigungsmittel, bevorzugt ein Geschirrspülmittel, vorzugsweise ein Handgeschirrspülmittel, das mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase enthält, wie hierin definiert, sowie die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zum Reinigen von festen Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, unter Verwendung des beschriebenen Reinigungsmittels. Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer speziellen Enzymkombination wie hierin definiert zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels.

Das wichtigste Kriterium beim Reinigen von harten Oberflächen, wie insbesondere beim Geschirrspülen, ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche insbesondere in Form von Lebensmittelresten eingebracht werden. Auch wenn die Reinigungsleistung der heutzutage eingesetzten Geschirrspülmittel generell hoch ist, stellt sich, auch aufgrund des generellen Trends beim Geschirrspülen vermehrt niedrige Temperaturen zu verwenden, allerdings das Problem, dass viele der üblichen Geschirrspülmittel bei hartnäckigen Anschmutzungen eine unzureichende Reinigungsleistung aufweisen. Eine solche unzureichende Reinigungsleistung und die damit einhergehende unzureichende Reinigung des Geschirrs führen beim Verbraucher zu Unzufriedenheit und dazu, dass solche Anschmutzungen vom Verbraucher vorbehandelt werden, was wiederum den Wasser- und Energieverbrauch erhöht. Daher besteht ein allgemeiner Bedarf nach Geschirrspülmitteln, die auch an hartnäckigen Anschmutzungen noch eine gute Reinigungsleistung aufweisen ohne dabei die bestehende gute Reinigungsleistung an anderen Anschmutzungen zu verringern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Reinigungsmittel, bevorzugt ein Geschirrspülmittel, vorzugsweise ein Handgeschirrspülmittel, zur Verfügung zu stellen, das bei solchen Anschmutzungen eine gesteigerte Reinigungsleistung aufweist, ohne dass die Reinigungsleistung an anderen Anschmutzungen verringert wird.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass die Verwendung einer Kombination einer bestimmten Protease mit einer bestimmten Amylase die Reinigungsleistung von entsprechenden Reinigungsmitteln, bevorzugt eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise eines Handgeschirrspülmittels an enzym-sensitiven Anschmutzungen in synergistischer Art und Weise verbessert.

In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein Reinigungsmittel (für

harte Oberflächen), insbesondere ein Geschirrspülmittel, vorzugsweise ein Handgeschirrspülmittel, das mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase umfasst, wobei

- a) die Amylase eine Hybridamylase aus der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus* sp. No. 707 und der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon ist, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90%, insbesondere zu 100% identisch ist; und
- b) die mindestens eine Protease die reife (mature) alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon umfasst und eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90 %, insbesondere zu 100 % identisch ist und die optional mindestens eine Aminosäuresubstitution an einer, zwei, drei oder vier der folgenden Positionen 3, 4, 99 und 199 in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 aufweist.

Eine solche Kombination bewirkt bei Anwendung des Mittels eine signifikant gesteigerte Reinigungsleistung an hartnäckigen Anschmutzungen, insbesondere an stärkehaltigen Anschmutzungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Reinigungsmittels, bevorzugt eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise eines maschinellen Geschirrspülmittels in einem Reinigungsverfahren, bevorzugt einem Geschirrspülvorgang, vorzugsweise die Verwendung zur Verbesserung der Reinigungsleistung, insbesondere der Reinigungsleistung an enzym-sensitiven Anschmutzungen, an harten Oberflächen, insbesondere Geschirr bei dessen Reinigung, insbesondere hartnäckigen Anschmutzungen, u.a. auch bei Temperaturen, die niedriger sind als die üblicherweise verwendeten Temperaturen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Reinigungsverfahren, bevorzugt Geschirrspülvorgang, bei dem ein hierin beschriebenes Reinigungsmittel, bevorzugt ein Geschirrspülmittel, insbesondere zu dem Zweck, die Reinigungsleistung an enzym-sensitiven Anschmutzungen zu verbessern, zum Einsatz kommt. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung werden bei dem Geschirrspülvorgang Temperaturen eingesetzt, die niedriger sind als die üblicherweise verwendeten Temperaturen.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der hierin beschriebenen Enzymkombinationen zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels, insbesondere eines Geschirrspülmittels.

„Niedrige Temperaturen“ oder „Temperaturen, die niedriger sind als die üblicherweise verwendeten Temperaturen“, wie hierin im Zusammenhang mit Geschirrspülverfahren verwendet, bezieht sich vorzugsweise auf Temperaturen unter 60 °C, insbesondere unter 55 °C, noch bevorzugter 50 °C oder niedriger, besonders bevorzugt 45 °C oder niedriger und am bevorzugtesten 40°C oder niedriger.

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

„Variante“, wie hierin in Zusammenhang mit Enzymen verwendet, bezieht sich auf natürliche oder artifiziell erzeugte Variationen eines Enzyms, die eine gegenüber der Referenzform abgewandelte Aminosäuresequenz aufweisen. Eine solche Variante kann einzelne oder mehrere Punktmutationen, d.h. Substitutionen einer natürlicherweise an der entsprechenden Position vorkommenden Aminosäure durch eine andere, Insertionen (Einfügen von einer oder mehreren Aminosäuren) und/oder Deletionen (Entfernen von einer oder mehreren Aminosäuren) aufweisen, insbesondere eine oder mehrere Punktmutationen. Derartige Varianten haben vorzugsweise mindestens 50, vorzugsweise 60 oder mehr, noch bevorzugter 70, 80, 90, 100 % oder mehr der Enzymaktivität der Referenzform. In verschiedenen Ausführungsformen hat eine derartige Variante eine Aminosäuresequenz, die zu der als Referenz dienenden Sequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 70, vorzugsweise 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, oder 99 % identisch ist. Die Varianten haben vorzugsweise dieselbe Länge wie die Referenzsequenz. Varianten können sich gegenüber der Referenzform durch verbesserte Eigenschaften auszeichnen, wie beispielsweise höhere Enzymaktivität, höhere Stabilität, geänderte Substratspezifität, etc.. Eingesetzt werden nur solche Varianten, die enzymatische Aktivität aufweisen. „Enzymatische Aktivität“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet insbesondere, dass die entsprechenden Enzyme mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 90 % der katalytischen Aktivität ihres Referenzenzymes aufweisen.

„Fragment“, wie hierin in Zusammenhang mit Enzymen verwendet, bezieht sich auf gegenüber dem Referenz-Enzym N-terminal und/oder C-terminal um jeweils eine oder mehrere Aminosäuren verkürzte Polypeptide. Eingesetzt werden nur solche Fragmente, die enzymatische Aktivität

aufweisen. „Enzymatische Aktivität“, wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet insbesondere, dass die entsprechenden Enzyme mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 90 % der katalytischen Aktivität ihres Referenzenzymes aufweisen.

Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus.

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

Die eingesetzten Amylasen sind alkalische α -Amylasen. Sie wirken als Hydrolasen und spalten die $\alpha(1-4)$ -Glykosidbindung von Polysacchariden, insbesondere Stärken wie Amylose, und bewirken dadurch den Abbau stärkehaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Als Spaltprodukte entstehen dabei Dextrine und daraus Maltose, Glucose und verzweigte Oligosaccharide. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

Als Amylase im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Amylase eingesetzt, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% identisch ist.

Weitere einsetzbare Varianten sind solche, die eine Aminosäuresequenz besitzen, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz mindestens zu 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% oder 99% identisch ist. Derartige Varianten können beispielsweise eine Verkürzung des C-Terminus einschließen, beispielsweise um 1-20 Aminosäure, oder eine Insertion von einer oder mehreren Aminosäuren, insbesondere nach der Position 182 in der Zählung gemäß SEQ ID NO:1, beispielsweise G182GHG, oder eine oder mehrere Aminosäuresubstitutionen, insbesondere in dem C-terminalen Teil, d.h. den letzten 100 Aminosäuren der Sequenz gemäß SEQ ID NO:1, wobei allerdings die enzymatische Aktivität beibehalten wird, d.h. die Aktivität der Variante mindestens 60 % der Aktivität des Enzyms mit der Aminosäuresequenz von SEQ ID NO:1 beträgt.

Die hierin beschriebenen Reinigungsmittel enthalten ferner mindestens eine Protease. Die Proteasen sind insbesondere alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

Die mindestens eine Protease umfasst eine alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon.

Die Sequenz der reifen (maturen) alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 ist in SEQ ID NO:2 angegeben. Die mindestens eine Protease umfasst eine alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90 %, insbesondere zu 100 % identisch ist und die optional mindestens eine Aminosäuresubstitution an einer, zwei, drei oder vier der folgenden Positionen 3, 4, 99 und 199 in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 aufweist. Bevorzugt werden Proteasen eingesetzt, die an zwei, bevorzugt drei oder mehr, insbesondere vier der vorstehend genannten Positionen eine Aminosäuresubstitution aufweisen.

Weitere einsetzbare Varianten sind solche, die eine Aminosäuresequenz besitzen, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz mindestens zu 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% oder 99% identisch ist, und

die mindestens eine Aminosäuresubstitution an einer der folgenden Positionen 3, 4, 99 und 199 aufweisen.

Besonders bevorzugt weist eine derartige Protease eine Aminosäuresequenz auf, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80% identisch ist und die in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 die Aminosäuresubstitution R99E oder R99D, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist.

Bevorzugt weist eine derartige Protease eine Aminosäuresequenz auf, die in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 mindestens eine, bevorzugt mehrere, insbesondere jede der folgenden Aminosäuresubstitution R99E/R99D, S3T, V4I und/oder V199I aufweist und an allen anderen Stellen zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5% und 99% insbesondere zu 100 % identisch ist. Besonders bevorzugt ist eine Protease, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die ausgehend von der Aminosäuresequenz mit der SEQ ID NO:2 durch eine oder mehrere der Aminosäuresubstitutionen R99E/R99D, S3T, V4I und V199I gemäß der Zählung nach SEQ ID NO:2 erhältlich ist. Eine derartige Protease kann die in SEQ ID NO:3 angegebene Aminosäuresequenz aufweisen.

In verschiedenen Ausführungsformen werden diese Kombinationen von Amylase und Protease im Massenverhältnis bezogen auf Aktivprotein von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:3, noch bevorzugter 1:1 bis 1:3, am meisten bevorzugt 1:2 eingesetzt.

In verschiedenen Ausführungsformen ist die mindestens eine Amylase in dem erfindungsgemäßen Mittel in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, noch bevorzugter 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf Aktivprotein und das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen ist die mindestens eine Protease in dem erfindungsgemäßen Mittel in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, am bevorzugtesten 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf Aktivprotein und das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

Überraschenderweise zeigen die hierin beschriebenen Kombinationen von bestimmten Amylasen und Proteasen die Eigenschaft, die Leistung des Reinigungsmittels, bevorzugt des Geschirrspülmittels zu verbessern, indem sie zu einer synergistisch verbesserten Reinigungsleistung an hartnäckigen Anschmutzungen führen.

Dabei ist in der Regel unter der Verbesserung der Reinigungsleistung zu verstehen, dass bei Verwendung der hierin beschriebenen Reinigungsmittel, insbesondere der Geschirrspülmittel die Entfernung von Anschmutzungen, auf harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, bei dessen Reinigung im Vergleich zu der Verwendung von Reinigungsmitteln, bevorzugt Geschirrspülmitteln, die die hierin beschriebenen Enzymkombinationen nicht enthalten, merklich verbessert ist.

Die einzusetzenden Enzyme können ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, oder mit Stabilisatoren konfektioniert sein. In flüssigen Formulierungen werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

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

Enzyme, insbesondere die hierin beschriebenen Amylasen und Proteasen, können besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt. Die beschriebenen Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten.

Reinigungsaktive Enzyme werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins, sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

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 eingeschlossen 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 Fluid-bed-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.

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Enzym-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 15 Gew.-% des Enzymproteins. Die beschriebenen Mittel enthalten derartige Enzym-Zubereitungen daher vorzugsweise in einer Menge so dass die oben angegebenen Aktivproteinkonzentrationen erreicht werden.

Die hierin beschriebenen Reinigungsmittel, insbesondere die bevorzugten Geschirrspülmittel können fester oder flüssiger Natur sein und insbesondere als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen.

Die hierin beschriebenen Mittel können Tenside enthalten, wobei zur Gruppe der Tenside die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt werden.

Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

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

Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

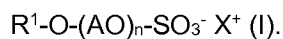
Als bevorzugte Tenside können schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt werden. Mit besonderem Vorzug enthalten die Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, nichtionische

Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen 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.

In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mittel der Erfindung als nichtionisches Tensid mindestens ein Aminoxid. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide, also Verbindungen, die die Formel R¹R²R³NO aufweisen, worin jedes R¹, R² und R³ unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxy-substituierte, C₁-C₃₀ Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R¹ C₁₂-C₁₈ Alkyl und R² und R³ jeweils unabhängig C₁-C₄ Alkyl sind, insbesondere C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxide bzw. Mischungen, die auch C₁₆ und C₁₈-Alkyldimethylaminoxide enthalten, sind gegenüber C₁₂-C₁₄ Alkyldimethylaminoxiden bevorzugt. In gleicher Art und Weise sind generell Aminoxide in denen R¹ auch C₁₆- und C₁₈-Reste umfasst gegenüber solchen, in denen R¹ nur C₁₂₋₁₄ Reste umfasst, bevorzugt. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die eingesetzten Aminoxide daher mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 40 Gew.-%, am bevorzugtesten mindestens 50 Gew.-%, 60 Gew.-%, 70 Gew.-% oder 80 Gew.-% C₁₆₋₁₈ Aminoxide bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminoxide. In solchen Ausführungsformen kann der Rest der Aminoxide aus C₁₂₋₁₄ Aminoxiden bestehen. Das mindestens eine Aminoxid wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,8 bis 8,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt.

In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen wird auch mindestens ein Aniontensid eingesetzt. Zu ihnen zählen insbesondere Alkylbenzolsulfonate, (Fett-)Alkylsulfate, (Fett-

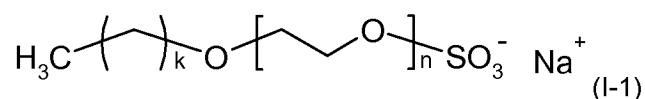
Alkylethersulfate sowie Alkansulfonate. Die Reinigungsmittel der Erfindung enthalten vorzugsweise mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethersulfate. Bevorzugte Alkylethersulfate sind solche der Formel (I)



In dieser Formel (I) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen. X steht für ein einwertiges Kation oder den n -ten Teil eines n -wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

Bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate der Formel I-1



mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Besonders bevorzugte Vertreter sind $Na-C_{12-14}$ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel II-1).

Die Alkylethersulfate werden vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 25,0 Gew.-%, am bevorzugtesten 4,0 bis 18,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt.

Schließlich enthalten die Reinigungsmittel der Erfindung in verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen weiterhin mindestens ein Betain. Geeignete Betaine sind solche der Formel $(R^{III})(R^{IV})(R^V)N^+CH_2COO^-$, in der R^{III} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder

Heteroatomgruppen, wie beispielsweise O, S, NH, C(O), C(O)NH oder C(O)O, unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders bevorzugt sind C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Das mindestens eine Betain wird vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 15,0 Gew.-%, noch bevorzugter 1,0 bis 12,0 Gew.-%, am bevorzugtesten 1,5 bis 8,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt.

Darüber hinaus können in den Mitteln der Erfindung zusätzlich zu den oben genannten weitere Tensid eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Tenside aus den Gruppen der Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Alkylestersulfonate, sekundären Alkansulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäurealkanolamide, Hydroxymischether, Sorbitanfettsäureester, Polyhydroxyfettsäureamide und alkoxylierte Alkohole. Derartige Tenside sind im Stand der Technik bekannt.

In verschiedenen Ausführungsformen beträgt die Gesamtmenge der Tenside bezogen auf das Gewicht des Mittels 4 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 32 Gew.-%.

In einer Ausführungsform sind die Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Reinigungsmittel. Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Wassergehalt mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reinigungsmittel.

Daneben können dem Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Das eine oder die mehreren nichtwässrigen Lösungsmittel ist/sind üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Reinigungsmittels weiter verbessern. Hierzu zählen beispielsweise Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, sowie weitere in Reinigungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Bitterstoffe, organische Salze, Desinfektionsmittel, strukturgebende Polymere, Entschäumer, verkapselte Inhaltsstoffe (z.B. verkapseltes Parfüm), pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive.

Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe 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.-%.

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.

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-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

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.

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; (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.

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.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

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.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Daneben können noch ein oder mehrere weitere – insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen – übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® 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 hautpflegende 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, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 5,5 bis 7,5, bevorzugt ist.

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.

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden.

Die Herstellung des Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Mittels zur Reinigung von harten Oberflächen.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der hierin beschriebenen Enzymkombinationen zur Verbesserung der Spülleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für hierin beschriebene Mittel beschrieben sind, sind auch auf die vorstehend genannten Verfahren und Verwendungen anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle

verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden beschriebenen Verfahren und Verwendungen gilt.

Beispiele

Beispiel 1: Formulierungen

Erfindungsgemäße Rezeptur (E1)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,1 % Amylase (SEQ ID NO:1)

0,4 % Protease (SEQ ID NO:3)

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 1 (V1)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,21 % Amylase (Termamyl 300L (Novozymes, DK))

0,39 % Protease (Alcalase® (Novozymes, DK))

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 2 (V2)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,21 % Amylase (Thermamyl 300L)

0,43 % Protease (Biotouch® ROC 250 L (AB Enzymes, DE))

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 3 (V3)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,21 % Amylase (Thermamyl 300L)

0,34 % Protease (Purafect® Prime 4000 L (DuPont, US))

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 4 (V4)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,1 % Amylase (SEQ ID NO:1)

0,43 % Protease (Biotouch® ROC 250 L (AB Enzymes, DE))

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 5 (V5)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,21 % Amylase (Termamyl 300L)

0,4 % Protease (SEQ ID NO:3)

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 5 (V5)

4,5 % FAEOS

1,5 % Betain

1,0 % Aminoxid

0,21 % Amylase (Termamyl 300L)

0,4 % Protease (SEQ ID NO:3)

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 6 (V6)

19,1 % FAEOS

7,2 % Betain

4,8 % Aminoxid

0,3 % Amylase (SEQ ID NO:1)

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 7 (V7)

19,1 % FAEOS

7,2 % Betain

4,8 % Aminoxid

0,6 % Amylase (SEQ ID NO:1)

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 8 (V8)

19,1 % FAEOS
 7,2 % Betain
 4,8 % Aminoxid
 0,3 % Protease (SEQ ID NO:3)
 ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Referenz-Rezeptur 9 (V9)

19,1 % FAEOS
 7,2 % Betain
 4,8 % Aminoxid
 0,6 % Protease (SEQ ID NO:3)
 ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Erfindungsgemäße Rezeptur 2 (E2)

19,1 % FAEOS
 7,2 % Betain
 4,8 % Aminoxid
 0,3 % Amylase (SEQ ID NO:1)
 0,3 % Protease (SEQ ID NO:3)
 ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Alle Angaben sind Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht.

Beispiel 2: Reinigungsleistung

	Durchschnittliche Stärkeentfernung in % (Stärkeanschmutzung)	Durchschnittliche Proteinentfernung in % (Käseanschmutzung*)
E1	92	92
V1	20	85
V2	16	76
V3	22	75
V4	70	86
V5	21	64
V6		57
V7		61
V8		37
V9		40
E2		77

*Bei der Käseanschmutzung handelt es sich um eine handelsübliche „4 cheese sauce“, wie sie von verschiedenen Anbietern erhältlich ist, die auf Teller bzw. Stahlbleche aufgebracht und eingebrannt wird.

Ersichtlich wird, dass die erfindungsgemäße Enzymkombination auf stärke- und protein-haltigen Anschmutzungen wirksamer ist als die jeweiligen Enzyme allein bzw. Kombinationen anderer im Stand der Technik bekannter Enzyme.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase umfasst, wobei
 - a) die Amylase eine Hybridamylase aus der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus* sp. No. 707 und der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon ist, die eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90%, insbesondere zu 100% identisch ist; und
 - b) die mindestens eine Protease die reife (mature) alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon umfasst und eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90 %, insbesondere zu 100 % identisch ist und die optional mindestens eine Aminosäuresubstitution an einer, zwei, drei oder vier der folgenden Positionen 3, 4, 99 und 199 in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 aufweist.
2. Das Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Protease die Aminosäuresubstitution R99E oder R99D, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist.
3. Das Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Protease die Aminosäuresequenz gemäß SEQ ID NO:3 aufweist.
4. Das Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (i) die mindestens eine Amylase und die mindestens eine Protease im Massenverhältnis bezogen auf Aktivprotein von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:3, noch bevorzugter 1:1 bis 1:3, am meisten bevorzugt 1:2 eingesetzt werden; und/oder
 - (ii) die mindestens eine Amylase in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf Aktivprotein und das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt wird; und/oder
 - (iii) die mindestens eine Protease in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf Aktivprotein und das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt wird.

5. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel ferner Tenside enthält, wobei die Gesamtmenge der Tenside bezogen auf das Gewicht des Mittels 4 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 32 Gew.-% beträgt.
6. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel
 - (i) mindestens ein Aminoxid, vorzugsweise ein C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,8 bis 8,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels;
 - (ii) mindestens ein Ethersulfat, vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 25,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels; und
 - (iii) mindestens ein Betain, vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 15,0 Gew.-%, noch bevorzugter 1,0 bis 12,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthält.
7. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthält.
8. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Reinigen von festen Oberflächen, vorzugsweise als Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt als Handgeschirrspülmittel.
9. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, nach einem der Ansprüche 1 bis 7 angewendet wird.
10. Verwendung einer Enzymkombination umfassend mindestens eine Protease und mindestens eine Amylase, wobei
 - a) die Amylase eine Hybridamylase aus der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus* sp. No. 707 und der reifen (maturen) α -Amylase aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon ist, die eine Aminosäuresequenz aufweist,

die zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90%, insbesondere zu 100% identisch ist; und

b) die mindestens eine Protease die reife (mature) alkalische Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder ein funktionales Fragment oder eine Variante davon umfasst und eine Aminosäuresequenz aufweist, die zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über deren Gesamtlänge zu mindestens 80%, bevorzugt zu mindestens 90 %, insbesondere zu 100 % identisch ist und die optional mindestens eine Aminosäuresubstitution an einer, zwei, drei oder vier der folgenden Positionen 3, 4, 99 und 199 in der Zählung gemäß SEQ ID NO:2 aufweist:

zur Verbesserung der Spüleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/386
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/149641 A1 (NOVOZYMES AS [DK]; YAN AIHUA [CN]) 8 October 2015 (2015-10-08) Vollständige Entgegenhaltung, insb. Anspruch 8, SEQ ID NO: 18 und SEQ ID NO: 13 (Amylase-Protease-Kombinationen "q." und "c." bzw. "q." und "d.") -----	1-10
Y	Yan A. et al.: "GSP:BCF32192", 3 December 2015 (2015-12-03), XP055373517, Retrieved from the Internet: URL: http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfetch.jsp?id=GSP:BCF32192 [retrieved on 2017-05-16] the whole document ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2017

Date of mailing of the international search report

30/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Florey, Marianne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056656

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yan A. et al.: "GSP:BCF32197", 3 December 2015 (2015-12-03), XP055373515, Retrieved from the Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=GSP:BCF32197 [retrieved on 2017-05-16] the whole document -----	1-10
Y	WO 2013/087545 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20 June 2013 (2013-06-20) Gesamte Entgegenhaltung, insb. Zusammenfassung; Seiten 2-5 und 33; Ansprüche 1-14; SEQ ID NO: 2.	1-10
Y	& Mussmann N. et al.: "EPOP:JC003961", 24 January 2014 (2014-01-24), XP055373272, Retrieved from the Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=EPOP:JC003961 [retrieved on 2017-05-16] the whole document -----	1-10
Y	WO 2014/183920 A1 (NOVOZYMES AS [DK]) 20 November 2014 (2014-11-20) Gesamte Entgegenhaltung, insb. Amylase gemäss SEQ.ID.NO:8; Beispiele 1a und 2-4	1-10
Y	& Andersen C. et al.: "GSP:BBQ08071", 1 January 2015 (2015-01-01), XP055371931, Retrieved from the Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=GSP:BBQ08071 [retrieved on 2017-05-11] -----	1-10
A	TSUKAMOTO A ET AL: "Nucleotide sequence of the maltohexaose-producing amylase gene from an alkalophilic Bacillus sp. #707 and structural similarity to liquefying type @a-amylases", BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 151, no. 1, 29 February 1988 (1988-02-29), pages 25-31, XP024847498, ISSN: 0006-291X, DOI: 10.1016/0006-291X(88)90554-2 [retrieved on 1988-02-29] the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/056656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015149641 A1	08-10-2015	CN 106459847 A EP 3126480 A1 WO 2015149641 A1	22-02-2017 08-02-2017 08-10-2015
WO 2013087545 A1	20-06-2013	CN 103987845 A DE 102011088751 A1 EP 2791331 A1 JP 2015507033 A KR 20140105006 A RU 2014128801 A US 2014295522 A1 WO 2013087545 A1	13-08-2014 20-06-2013 22-10-2014 05-03-2015 29-08-2014 10-02-2016 02-10-2014 20-06-2013
WO 2014183920 A1	20-11-2014	CN 105209614 A EP 2997142 A1 US 2016083704 A1 WO 2014183920 A1	30-12-2015 23-03-2016 24-03-2016 20-11-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/386
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2015/149641 A1 (NOVOZYMES AS [DK]; YAN AIHUA [CN]) 8. Oktober 2015 (2015-10-08) Vollständige Entgegenhaltung, insb. Anspruch 8, SEQ ID NO: 18 und SEQ ID NO: 13 (Amylase-Protease-Kombinationen "q." und "c." bzw. "q." und "d.") -----	1-10
Y	Yan A. et al.: "GSP:BCF32192", 3. Dezember 2015 (2015-12-03), XP055373517, Gefunden im Internet: URL: http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe/tch.jsp?id=GSP:BCF32192 [gefunden am 2017-05-16] das ganze Dokument ----- -/-	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/05/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Florey, Marianne

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	Yan A. et al.: "GSP:BCF32197", 3. Dezember 2015 (2015-12-03), XP055373515, Gefunden im Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=GSP:BCF32197 [gefunden am 2017-05-16] das ganze Dokument -----	1-10
Y	WO 2013/087545 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20. Juni 2013 (2013-06-20) Gesamte Entgegenhaltung, insb. Zusammenfassung; Seiten 2-5 und 33; Ansprüche 1-14; SEQ ID NO: 2.	1-10
Y	& Musmann N. et al.: "EPOP:JC003961", 24. Januar 2014 (2014-01-24), XP055373272, Gefunden im Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=EPOP:JC003961 [gefunden am 2017-05-16] das ganze Dokument -----	1-10
Y	WO 2014/183920 A1 (NOVOZYME AS [DK]) 20. November 2014 (2014-11-20) Gesamte Entgegenhaltung, insb. Amylase gemäss SEQ.ID.NO:8; Beispiele 1a und 2-4	1-10
Y	& Andersen C. et al.: "GSP:BBQ08071", 1. Januar 2015 (2015-01-01), XP055371931, Gefunden im Internet: URL:http://ibis.internal.epo.org/exam/dbfe tch.jsp?id=GSP:BBQ08071 [gefunden am 2017-05-11] -----	1-10
A	TSUKAMOTO A ET AL: "Nucleotide sequence of the maltohexaose-producing amylase gene from an alkalophilic Bacillus sp. #707 and structural similarity to liquefying type @a-amylases", BIOCHEMICAL AND BIOPHYSICAL RESEARCH COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 151, Nr. 1, 29. Februar 1988 (1988-02-29), Seiten 25-31, XP024847498, ISSN: 0006-291X, DOI: 10.1016/0006-291X(88)90554-2 [gefunden am 1988-02-29] das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/056656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015149641 A1	08-10-2015	CN 106459847 A	22-02-2017
		EP 3126480 A1	08-02-2017
		WO 2015149641 A1	08-10-2015

WO 2013087545 A1	20-06-2013	CN 103987845 A	13-08-2014
		DE 102011088751 A1	20-06-2013
		EP 2791331 A1	22-10-2014
		JP 2015507033 A	05-03-2015
		KR 20140105006 A	29-08-2014
		RU 2014128801 A	10-02-2016
		US 2014295522 A1	02-10-2014
		WO 2013087545 A1	20-06-2013

WO 2014183920 A1	20-11-2014	CN 105209614 A	30-12-2015
		EP 2997142 A1	23-03-2016
		US 2016083704 A1	24-03-2016
		WO 2014183920 A1	20-11-2014
