



(10) **DE 10 2010 038 501 A1** 2012.02.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 038 501.8**

(22) Anmeldetag: **27.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **02.02.2012**

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

C11D 3/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Siegert, Petra, Dr., 42781, Haan, DE; Merkel,
Marion, 51145, Köln, DE; Hellmuth, Hendrik, Dr.,
40227, Düsseldorf, DE; O'Connell, Timothy, Dr.,
40545, Düsseldorf, DE; Maurer, Karl-Heinz, Dr.,
40699, Erkrath, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Stabilisierte flüssige enzymhaltige Tensidzubereitung**

(57) Zusammenfassung: In einer flüssigen Tensidzubereitung soll ein hydrolytisches Enzym stabilisiert werden. Dies gelingt durch den Einsatz einer das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, die eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure umfasst, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der flüssigen enzymhaltigen Tensidzubereitungen, wie sie zum Beispiel beim Waschen, Reinigen oder Desinfizieren Verwendung finden. Die Erfindung betrifft insbesondere eine flüssige derartige Tensidzubereitung, in der ein hydrolytisches Enzym stabilisiert ist. Die Erfindung betrifft ferner Verwendungen von Enzymstabilisatoren und Verfahren, in denen derartig stabilisierte Enzyme Anwendung finden. Ferner betrifft die Erfindung derartig stabilisierte Enzymzubereitungen.

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

[0003] Unter bereits in vergleichsweise niedriger Konzentration in Tensidzubereitungen wirksamen Enzymstabilisatoren nehmen Borsäure und Borsäurederivate eine herausragende Stellung ein. Beispielsweise offenbart die internationale Patentanmeldung WO 96/21716 A1, dass als Proteaseinhibitoren wirkende Bor- und Boronsäurederivate geeignet sind, Enzyme in flüssigen Zubereitungen, darunter in Wasch- und Reinigungsmitteln, zu stabilisieren. Eine Auswahl von Boronsäure-Derivaten als Stabilisatoren ist beispielsweise offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO 96/41859 A1. Aus WO 92/19707 A1 und EP 478050 A1 gehen meta- bzw. parasubstituierte Phenylboronsäuren als Enzymstabilisatoren hervor. Komplexe von Borsäuren und Borsäure-Derivaten mit aromatischen Verbindungen als Enzymstabilisatoren in flüssigen Detergensenzusammensetzungen sind offenbart in EP 511456 A1.

[0004] Allerdings weisen Borsäuren und Borsäurederivate den Nachteil auf, dass sie mit anderen Inhaltsstoffen einer Tensidzubereitung, insbesondere Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelinhaltsstoffen, unerwünschte Nebenprodukte bilden, so dass diese in den betreffenden Mitteln nicht mehr für den erwünschten Reinigungszweck zur Verfügung stehen oder sogar als Verunreinigung zurückbleiben, beispielsweise auf dem Waschgut. Ferner werden Borsäuren bzw. Borste unter Umweltaspekten zunehmend als nachteilig betrachtet.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine flüssige Tensidzubereitung mit stabilisierten hydrolytischen Enzymen bereitzustellen. Vorzugsweise sollte die Tensidzubereitung weniger Bor-haltige Verbindungen als Enzymstabilisatoren enthalten.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist eine flüssige Tensidzubereitung umfassend ein hydrolytisches Enzym und eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure umfasst, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist.

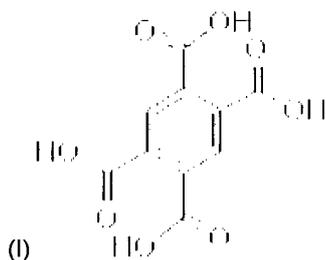
[0007] Es wurde gefunden, dass eine derartige mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure ein hydrolytisches Enzym, insbesondere eine Protease, in einer flüssigen Tensidzubereitung vorteilhaft stabil hält, beispielsweise in einem flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, in flüssigen Tensidzubereitungen weniger Bor-haltige Verbindungen als Enzymstabilisatoren einzusetzen. Insbesondere ist es möglich, in einer flüssigen Tensidzubereitung auf Borsäure als Enzymstabilisator teilweise oder vorzugsweise vollständig zu verzichten, so dass die flüssige Tensidzubereitung frei von Borsäure sein kann. In besonders vorteilhaften Ausgestaltungen kann eine solche Tensidzubereitung idealerweise frei von Bor sein.

[0008] Ferner weisen diese Verbindungen den Vorteil auf, dass sie bereits in geringen bis sehr geringen Konzentrationen ihre stabilisierende Wirkung entfalten. Weiter verfügen sie über eine gute Wasserlöslichkeit. Daher können sie in flüssige Tensidzubereitungen, insbesondere in flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel oder in eine durch eine derartige Tensidzubereitung gebildete Waschflotte einfach eingearbeitet werden bzw. in diesen einfach angewendet werden. Weiterhin wird ein Ausfällen während der Lagerung vermindert bzw. ganz vermieden.

[0009] Die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente umfasst eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure. Hierunter wird eine Benzolcarbonsäure verstanden, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen (C-Atomen) des Benzolrestes eine Carboxylgruppe (-COOH-Rest) aufweist. Bevorzugt weist die Benzolcarbonsäure drei, vier, fünf oder sechs Carboxylgruppen am Benzolrest auf. Weiter bevorzugt weist die Benzolcarbonsäure an denjenigen C-Atomen, die keine Carboxylgruppe tragen, einen Wasserstoffrest auf.

[0010] Die Carboxylgruppen der zweifach substituierten Benzolcarbonsäure können sich in ortho-, meta- oder para-Position zueinander befinden. Weitere Carboxylgruppen können sich an beliebigen zwischenliegenden Kohlenstoffatomen (C-Atomen) befinden.

[0011] Besonders bevorzugt handelt es sich bei der mehrfach substituierten Benzolcarbonsäure um eine Benzolcarbonsäure mit vier Carboxylgruppen am Benzolrest. Ganz besonders bevorzugt befinden sich die Carboxylgruppen an den C-Atomen C1, C2, C4 und C5 des Benzolrestes. Eine derartige Verbindung ist Pyromellitsäure. Sie weist Carboxylgruppen an den C-Atomen C1, C2, C4 und C5 des Benzolrestes und Wasserstoff an den C-Atomen C3 und C6 auf und stellt eine ganz besonders bevorzugte Ausgestaltung der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente dar. Sie ist in nachstehender Formel (I) angegeben:



[0012] Zu einer mehrfach substituierten Benzolcarbonsäure im Rahmen der Erfindung zählen ferner Derivate dieser Verbindungen. Solche Derivate weisen weitere chemische Modifikationen auf, insbesondere können sie einen oder mehrere Methyl-, Amino-, Nitro-, Chloro-, Fluoro-, Bromo-, Hydroxyl-, Formyl-, Ethyl-, Acetyl-, t-Butyl-, Anisyl-, Benzyl-, Trifluoroacetyl-, N-hydroxysuccinimid-, t-Butyloxycarbonyl-, Benzoyl-, 4-Methylbenzyl-, Thioanisyl-, Thiocresyl-, Benzyloxymethyl-, 4-Nitrophenyl-, Benzyloxycarbonyl-, 2-Nitrobenzoyl-, 2-Nitrophenylsulphenyl-, 4-Toluenesulphonyl-, Pentafluorophenyl-, Diphenylmethyl-, 2-Chlorobenzoyloxycarbonyl-, 2,4,5-trichlorophenyl-, 2-bromobenzoyloxycarbonyl-, 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl-, Triphenylmethyl-, 2,2,5,7,8-pentamethyl-chroman-6-sulphonyl-Reste bzw. Gruppen oder Kombinationen hiervon enthalten.

[0013] Alle Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente vorgesehen sind, können in allen protonierten oder deprotonierten Formen in der Tensidzubereitung vorliegen. Ferner können alle derartigen Verbindungen, insbesondere deren deprotonierte Formen, mit Kationen vergesellschaftet sein. Bevorzugte Kationen sind diesbezüglich zweiwertige Kationen, insbesondere Ca-Ionen (Ca^{2+}), Mg-Ionen (Mg^{2+}) und Zn-Ionen (Zn^{2+}). Besonders bevorzugt sind Ca-Ionen (Ca^{2+}). Weiterhin können die Verbindungen in allen möglichen stereoisomeren Formen vorliegen.

[0014] Die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente kann vollständig aus der genannten Verbindung bestehen, so dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure ist. Alternativ kann die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente weitere Verbindungen umfassen, so dass die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure ein Teil der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente ist.

[0015] Die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure ist in der flüssigen Tensidzubereitung vorzugsweise in einer Menge von 0,000001 bis 10 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,00001 bis 5 Gew.-%, von 0,001 bis 3 Gew.-%, von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, von 0,1 bis 2,25 Gew.-% und von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten.

[0016] Ein hydrolytisches Enzym ist eine Hydrolase (E. C. 3.X.X.X) und damit ein Enzym, das Ester, Ether, Peptide, Glykoside, Säureanhydride oder C-C-Bindungen in reversibler Reaktion hydrolytisch spaltet. Das hydrolytische Enzym katalysiert daher die hydrolytische Spaltung von Stoffen gemäß $\text{A-B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AH} + \text{B-OH}$. Hydrolasen bilden die dritte Hauptklasse der EC-Klassifikation der Enzyme. Die EC-Nummern (engl. „Enzyme Commission numbers“) bilden ein numerisches Klassifikationssystem für Enzyme. Jede EC-Nummer besteht aus vier durch Punkte voneinander getrennten Zahlen, wobei die erste Ziffer eine der sechs Enzymhauptklassen bezeichnet und Hydrolasen mit E. C. 3.X.X.X entsprechend die dritte Hauptklasse darstellen. Ihre Vertreter sind Proteasen, Peptidasen, Nukleasen, Phosphatasen, Glykosidasen und Esterasen.

[0017] Das hydrolytische Enzym ist in der flüssigen Tensidzubereitung vorzugsweise in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein, enthalten. Bevorzugt ist das hydrolytische Enzym von 0,001 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,075 bis 3,5 Gew.-% in der flüssigen Tensidzubereitung enthalten. Das hydrolytische Enzym kann ferner an einen Trägerstoff kovalent oder nichtkovalent gebunden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, beispielsweise um es zusätzlich gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Die Proteinkonzentration in der Tensidzubereitung kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-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.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Tensidzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytische Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, β -Glucosidase, Carrageenase oder eine Lipase oder eine Mischung ist, die mindestens zwei dieser Enzyme umfasst. Besonders bevorzugt ist das hydrolytische Enzym eine Protease, weiter bevorzugt eine Serinprotease, weiter bevorzugt eine Subtilase und ganz besonders bevorzugt ein Subtilisin. Es hat sich gezeigt, dass Proteasen, insbesondere solche Proteasen, durch die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente in einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung besonders gut stabilisiert werden. Denn insbesondere für Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel ist die Lagerstabilität der Enzyme und insbesondere auch die von Proteasen ein generelles Problem.

[0019] Beispiele für Proteasen sind die Subtilisine BPN' aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Carlsberg aus *Bacillus licheniformis*, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase[®] von dem Unternehmen Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase[®], beziehungsweise Savinase[®] von dem Unternehmen Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP[®] geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym[®], Natalase[®], Kannase[®] und Ovozyme[®] von dem Unternehmen Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect[®], Purafect[®] OxP, Purafect[®] Prime, Excellase[®] und Properase[®] von dem Unternehmen Danisco/Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol[®] von dem Unternehmen Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi[®] von dem Unternehmen Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather[®] und Protease P[®] von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von dem Unternehmen Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*, die offenbart sind in den internationalen Patentanmeldungen WO 08/086916 und WO 07/131656. Weitere vorteilhaft einsetzbare Proteasen sind offenbart in den Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 08/007319, WO 93/18140, WO 01/44452, GB 1243784, WO 96/34946, WO 02/029024 und WO 03/057246. Weitere verwendbare Proteasen sind diejenigen, die in den Mikroorganismen *Stenotrophomonas maltophilia*, insbesondere *Stenotrophomonas maltophilia* K279a, *Bacillus intermedius* sowie *Bacillus sphaericus* natürlicherweise vorhanden sind.

[0020] Beispiele für Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl[®] und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar[®]ST erhältlich.

[0021] Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylytischen Enzyme einsetzbar, die in den internationalen Patentanmeldungen WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938 offenbart sind. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die

Amylase-LT[®] und Stainzyme[®] oder Stainzyme ultra[®] bzw. Stainzyme plus[®], letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0022] Beispiele für Cellulasen (Endoglucanasen, EG) ist die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme[®] angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase[®] und Carezyme[®] basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft[®], Renozyme[®] und Celluclean[®]. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone[®] und Biotouch[®] erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase[®] und Ecopulp[®]. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax[®] erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge[®]Neutra.

[0023] Weitere bevorzugte hydrolytische Enzyme sind solche, die unter dem Begriff Glycosidasen (E. C. 3.2.1.X) zusammengefasst sind. Hierzu zählen insbesondere Arabinasen, Fucosidasen, Galactosidasen, Galactanasen, Arabico-Galactan-Galactosidasen, Mannanasen (auch bezeichnet als Mannosidasen oder Mannasen), Glucuronosidasen, Agarase, Carrageenasen, Pullulanasen, β -Glucosidasen, Xyloglucanasen (Xylanasen), Xanthanasen und Pektin-abbauende Enzyme (Pektinasen). Bevorzugte Glycosidasen werden auch unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst. Zu Hemicellulasen zählen insbesondere Mannanasen, Xyloglucanasen (Xylanasen), β -Glucosidasen und Carrageenasen sowie ferner Pektinasen, Pullulanasen und β -Glucanasen. Pektinasen sind Pektin-abbauende Enzyme, wobei die hydrolytischen Pektinabbauenden Enzyme insbesondere zugehörig sind zu den Enzymklassen EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 und EC 3.2.1.82. Zu den Pektinasen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, Endo-Polygalacturonase, Poly-o-1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4- α -Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-D-Galacturonase, Exo-poly- α -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder Exopolygalacturanosidase.

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

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

[0026] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Enzyme können beispielsweise ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, stam-

men und/oder nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert werden, etwa durch transgene Expressionswirte, beispielsweise der Gattungen *Escherichia*, *Bacillus*, oder durch filamentöse Pilze. Es wird betont, dass es sich insbesondere auch um technische Enzympräparationen des jeweiligen Enzyms handeln kann, d. h. Begleitstoffe vorliegen können. Daher können die Enzyme zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation oder mit weiteren Stabilisatoren, konfektioniert und eingesetzt werden.

[0027] Eine Enzymstabilisierung im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn die Anwesenheit der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente bewirkt, dass eine Tensidzubereitung umfassend hydrolytisches Enzym und hydrolytisches Enzym stabilisierende Komponente (erfindungsgemäße Tensidzubereitung) nach einer Lagerung eine höhere enzymatische Aktivität des hydrolytischen Enzyms aufweist im Vergleich zu einer Kontrollzubereitung, die sich nur durch die Abwesenheit der das hydrolytische Enzym stabilisierenden Komponente von der erfindungsgemäßen Tensidzubereitung unterscheidet (Kontrolle). Diesbezüglich ist die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure in der erfindungsgemäßen Tensidzubereitung in einer Menge von 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten. Nach Lagerung weist die erfindungsgemäße Tensidzubereitung daher eine höhere Restaktivität des hydrolytischen Enzyms auf im Vergleich zur Kontrolle, wobei die erfindungsgemäße Zubereitung und die Kontrolle die gleiche enzymatische Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn aufweisen, beide Zubereitungen auf die gleiche Art und Weise behandelt werden, insbesondere betreffend die Bedingungen der Lagerung und die Bestimmung der Enzymaktivität. Zunehmend bevorzugt erfolgt die Lagerung für mindestens 24 Stunden, 48 Stunden, 72 Stunden, 5 Tage, 1 Woche, 13 Tage, 3 Wochen oder 4 Wochen. Weiter bevorzugt erfolgt die Lagerung bei einer Temperatur von 20°C, 25°C oder 30°C.

[0028] Die Enzymaktivität kann diesbezüglich – abgestimmt auf den jeweiligen Enzymtyp – in fachüblicher Art und Weise erfolgen. Methoden zur Aktivitätsbestimmung sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Enzymtechnologie geläufig und werden von ihm routinemäßig angewendet. Verfahren zur Bestimmung der Proteaseaktivität sind beispielsweise offenbart in Tenside, Band 7 (1970), S. 125–132. Die proteolytische Aktivität kann ferner bestimmt werden über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-L-Ala-L-Ala-L-Pro-L-Phe-p-Nitroanilid (suc-AAPF-pNA). Die Protease spaltet das Substrat und setzt pNA frei. Die Freisetzung des pNA verursacht eine Zunahme der Extinktion bei 410 nm, deren zeitlicher Verlauf ein Maß für die enzymatische Aktivität ist (vgl. Del Mar et al., 1979). Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von 25°C, bei pH 8,6 und einer Wellenlänge von 410 nm. Die Messzeit beträgt 5 min. bei einem Messintervall von 20 s bis 60 s. Die Proteaseaktivität wird vorzugsweise in PE (Protease-Einheiten) angegeben.

[0029] Besonders bevorzugt wird das Vorliegen einer Enzymstabilisierung ermittelt unter Verwendung einer Protease-haltigen flüssigen Tensidzubereitung, die für 13 Tage bei einer Temperatur von 30°C gelagert wird, und deren proteolytische Restaktivität bestimmt wird über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-AAPF-pNA. Ganz besonders bevorzugt wird das Vorliegen einer Enzymstabilisierung ermittelt wie im Beispiel beschrieben.

[0030] 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.

[0031] Als flüssige Tensidzubereitungen können hierbei alle flüssigen bzw. fließfähigen Darreichungsformen dienen. „Fließfähig“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind dabei Zubereitungen, welche gießbar sind und Viskositäten bis hin zu mehreren 10.000 mPas aufweisen können. Die Viskosität kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 10 bis 8000 mPas, wobei Werte zwischen 120 bis 3000 mPas besonders bevorzugt sind. Eine flüssige Tensidzubereitung im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann daher auch gelförmig oder pastenförmig sein, sie kann als homogene Lösung oder Suspension vorliegen, sowie beispielsweise versprühbar oder in sonstigen üblichen Darreichungsformen konfektioniert sein.

[0032] 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 Ten-

sidzubereitung:Wasser bis 1:10000 oder 1:20000 Tensidzubereitung:Wasser, vorzugsweise von 1:10 bis 1:2000 Tensidzubereitung:Wasser.

[0033] Eine Tensidzubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann daher auch die Wasch- bzw. Reinigungsflotte selbst sein. Unter Wasch- bzw. Reinigungsflotte wird diejenige das Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltende Gebrauchslösung verstanden, die auf Textilien oder Gewebe (Waschflotte) bzw. harte Oberflächen (Reinigungsflotte) einwirkt und damit mit den auf Textilien bzw. Geweben oder harten Oberflächen vorhandenen Anschmutzungen in Kontakt kommt. Üblicherweise entsteht die Wasch- bzw. Reinigungsflotte, wenn der Wasch- oder Reinigungsvorgang beginnt und das Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise in einer Waschmaschine oder in einem anderen geeigneten Behältnis mit Wasser verdünnt wird.

[0034] 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 .

[0035] Als Tensid(e) können anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der flüssigen Tensidzubereitung liegt vorzugsweise unterhalb von 60 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 45 Gew.-%, bezogen auf die gesamte flüssige Tensidzubereitung.

[0036] Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycoether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0037] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine 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. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C_{16-18} -Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält die Tensidzubereitung einen C_{12-18} -Fettalkohol mit 7 EO oder einen C_{13-15} -Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0038] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt bevorzugt 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung.

[0039] Neben den nichtionischen Tensiden kann die Tensidzubereitung auch anionische Tenside enthalten. Als anionisches Tensid werden vorzugsweise Sulfonate, Sulfate, Seifen, Alkylphosphate, anionische Silikontenside und Mischungen daraus eingesetzt.

[0040] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C_{12-18} -Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0041] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0042] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0043] Auch bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäurereifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0044] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin oder Methylethylamin.

[0045] Der Gehalt einer Tensidzubereitung an anionischen Tensiden kann 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung, betragen.

[0046] In einer weiteren Ausführungsform ist die Tensidzubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner mindestens einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoff (Builder), nichtwässriges Lösungsmittel, Säure, wasserlösliches Salz, Verdickungsmittel, desinfizierender Inhaltsstoff sowie Kombinationen hiervon.

[0047] Das Hinzufügen von einem oder mehreren der weiteren Inhaltsstoff(e) erweist sich als vorteilhaft, da hierdurch eine weiter verbesserte Reinigungsleistung und/oder Desinfektion erreicht wird. Vorzugsweise beruht die verbesserte Reinigungsleistung und/oder Desinfektion auf einem synergistischen Zusammenwirken von mindestens zwei Inhaltsstoffen. Insbesondere durch die Kombination des hydrolytischen Enzyms, vorzugsweise einer Protease, mit einem der nachstehend beschriebenen Gerüststoffe (Builder) und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen nichtwässrigen Lösungsmittel und/oder mit einer der nachfolgend beschriebenen Säuren und/oder mit einem der nachstehend beschriebenen wasserlöslichen Salze und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen Verdickungsmittel und/oder mit einem der nachfolgend beschriebenen desinfizierenden Inhaltsstoffen kann eine solche Synergie erreicht werden.

[0048] Als Gerüststoffe (Builder), die in der Tensidzubereitung enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0049] Organische Gerüststoffe, welche in der Tensidzubereitung vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure,

Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (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.

[0050] 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.

[0051] 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 kurz-kettigen 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.

[0052] 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.

[0053] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpoly-mere mit einer Molmassen von 1.000 bis 5.000 g/mol bevorzugt in der flüssigen Tensidzubereitung eingesetzt.

[0054] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrol-sulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0055] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Tensidzubereitungen eingesetzt.

[0056] Die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen sind flüssig und enthalten vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Daneben oder alternativ können der Tensidzubereitung nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Di-isopropylenglykolmonomethylether, Di-isopropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass die Tensidzubereitung ein Polyol als nicht-wässriges Lösungsmittel enthält. Das Polyol kann insbesondere Glycerin, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und/oder Dipropylenglycol umfassen. Insbesondere bevorzugt enthält die Tensidzubereitung eine Mischung aus einem Polyol und einem einwertigen Alkohol. Nichtwässrige Lösungsmittel können in der Tensidzubereitung in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und eingesetzt werden.

[0057] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Tensidzubereitungen system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Tensidzubereitungen in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0058] Eine Tensidzubereitung im Sinne der Erfindung kann weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze enthalten, die beispielsweise zur Viskositätseinstellung dienen. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln. Einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben. Einsetzbare organische Salze sind beispielsweise farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat sowie Gemische derselben.

[0059] Zur Verdickung kann eine erfindungsgemäße Tensidzubereitung ein oder mehrere Verdickungsmittel enthalten. Bevorzugt ist das Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Xanthan, Guar, Carrageenan, Agar-Agar, Gellan, Pektin, Johannisbrotkernmehl und Mischungen daraus. Diese Verbindungen sind auch in Gegenwart von anorganischen Salzen effektive Verdickungsmittel. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Tensidzubereitung Xanthan als Verdickungsmittel, da Xanthan auch in Gegenwart von hohen Salzkonzentrationen effektiv verdickt und eine makroskopische Auftrennung der kontinuierlichen Phase verhindert. Zusätzlich stabilisiert das Verdickungsmittel die kontinuierliche, tensidarme Phase und verhindert eine makroskopische Phasenseparation.

[0060] Alternativ oder ergänzend können auch (Meth)Acrylsäure(co)polymere als Verdickungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Acryl- und Methacryl(co)polymere umfassen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß „International Dictionary of Cosmetic Ingredients“ der „The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)“: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind unter anderem unter den Handelsnamen Polygel[®] und Carbopol[®] erhältlich. Weiterhin sind beispielsweise folgende Acrylsäure-Copolymere geeignet: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), die beispielsweise unter den Handelsnamen Aculyn[®], Acusol[®] oder Tego[®] Polymer erhältlich sind; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von 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 unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich sind. Weitere geeignete Polymere sind (Meth)Acrylsäure(co)polymere des Typs Sokalan[®].

[0061] Es kann bevorzugt sein, dass die erfindungsgemäße Tensidzubereitung ein (Meth)Acrylsäure(co)polymer in Kombination mit einem weiteren Verdickungsmittel, vorzugsweise Xanthan, enthält. Die Tensidzubereitung kann 0,05 bis 1,5 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tensidzubereitung, Verdickungsmittel enthalten. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

[0062] Unter einem desinfizierenden Inhaltsstoff werden insbesondere Inhaltsstoffe verstanden, die eine antimikrobielle oder antivirale Wirksamkeit besitzen, also Keime abtöten. Die keimabtötende Wirkung ist dabei abhängig von dem Gehalt des desinfizierenden Inhaltsstoffes in der Tensidzubereitung, wobei die keimabtötende Wirkung mit abnehmendem Gehalt an desinfizierendem Inhaltsstoff bzw. zunehmender Verdünnung der Tensidzubereitung abnimmt.

[0063] Ein bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Ethanol oder Propanol. Diese einwertigen Alkohole werden aufgrund ihrer Lösemitteleigenschaften und ihrer keimtötenden Wirkung häufig in Desinfektionsmitteln und auch in Reinigungsmitteln allgemein eingesetzt. Dabei umfasst der Begriff „Propanol“ sowohl das 1-Propanol (n-Propanol) als auch das 2-Propanol („Isopropanol“). Ethanol und/oder Propanol ist beispielsweise in einer Menge von insgesamt 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten. Ein weiterer bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Teebaumöl. Hierbei handelt es sich um das ätherische Öl des Australischen Teebaums (*Melaleuca alternifolia*), einem in New South Wales und Queensland beheimateten immergrünen Strauch aus der Gattung Myrtenheiden (*Melaleuca*), sowie weiterer Teebaum-Arten aus verschiedenen Gattungen (z. B. *Baeckea*, *Kunzea* und *Leptospermum*) in der Familie der Myrtengewächse (*Myrtaceae*). Das Teebaumöl wird durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern und Zweigspitzen dieser

Bäume gewonnen und ist ein Gemisch aus ca. 100 Substanzen; zu den Hauptbestandteilen zählen (+)-Terpinen-4-ol, α -Terpinen, Terpinolen, Terpeneol, Pinen, Myrcen, Phellandren, p-Cymen, Limonen und 1,8-Cineol. Teebaumöl ist beispielsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, in der viruziden Behandlungslösung enthalten. Ein weiterer bevorzugter desinfizierender Inhaltsstoff ist Milchsäure. Die Milchsäure oder 2-Hydroxypropionsäure ist ein Gärungsprodukt, das von verschiedenen Mikroorganismen erzeugt wird. Sie ist schwach antibiotisch aktiv. Milchsäure ist beispielsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten.

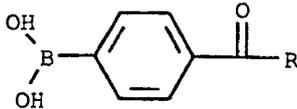
[0064] Weitere desinfizierende Inhaltsstoffe sind beispielsweise Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie Formale, Benzamide, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbammat, Iod, Iodophore und Peroxide. Hierunter bevorzugte Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Bevorzugte oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Weiterhin können auch desinfizierende ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung der viruziden Behandlungslösung sorgen. Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit sowie Gemische derselben. Ein solcher weiterer desinfizierender Inhaltsstoff ist beispielsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-% in der Tensidzubereitung enthalten.

[0065] Flüssige erfindungsgemäße Tensidzubereitungen in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0066] Erfindungsgemäße Tensidzubereitungen können nur das hydrolytische Enzym enthalten wie beschrieben. Alternativ können sie auch weitere hydrolytische Enzyme oder andere Enzyme in einer für die Wirksamkeit der Tensidzubereitung zweckmäßigen Konzentration enthalten. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellen somit Tensidzubereitungen dar, die ferner eines oder mehrere weitere Enzyme umfassen, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Als weitere Enzyme bevorzugt einsetzbar sind alle Enzyme, die in einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase, Xyloglucanase, β -Glucosidase, Pektinase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie deren Gemische. Weitere Enzyme sind in der Tensidzubereitung vorteilhafterweise jeweils in einer Gesamtmenge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein enthalten. Bevorzugt ist jedes Enzym von 0,0001–1% und weiter bevorzugt von 0,0005–0,5%, 0,001 bis 0,1% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,06 Gew.-%, in erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen enthalten, bezogen auf aktives Protein. Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d. h. die in der Tensidzubereitung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig. Ganz besonders bevorzugt liegt ein solcher Synergismus vor zwischen einer enthaltenen Protease und einem weiteren Enzym eines erfindungsgemäßen Mittels, darunter insbesondere zwischen der Protease und einer Lipase und/oder einer Amylase und/oder einer Mannanase und/oder einer Cellulase und/oder einer Pektinase. Synergistische Effekte können nicht nur zwischen verschiedenen Enzymen, sondern auch zwischen einem oder mehreren Enzymen und weiteren Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Tensidzubereitung auftreten.

[0067] In einer erfindungsgemäßen Tensidzubereitung kann die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente ferner mindestens einen weiteren Enzymstabilisator umfassen. Beispielsweise ist oder umfasst ein derartiger weiterer Enzymstabilisator ein Polyol, insbesondere Glycerin, 1,2-Ethylenglykol oder Propylenglykol, ein Antioxidans, Glycerinsäure, Calciumionen oder Calciumverbindungen, Lactat oder ein Lactatderivat. Ferner kann es sich um eine oder mehrere derjenigen enzymstabilisierenden Verbindungen handeln, die in den internationalen Patentanmeldungen WO 07/113241 A1 oder WO 02/008398 A1 offenbart sind.

Das Zusammenwirken von einer erfindungsgemäß vorgesehenen mehrfach substituierten Benzolcarbonsäure und dem weiteren Enzymstabilisator resultiert vorzugsweise in einer synergistischen Enzymstabilisierung. Hierunter wird eine bessere Enzymstabilisierung durch die Kombination beider Verbindungen im Vergleich mit der Enzymstabilisierung durch jeweils eine dieser Verbindungen alleine und auch gegenüber der Summe der Einzelleistungen beider Verbindungen hinsichtlich der Enzymstabilisierung verstanden. Eine Kombination entsprechender Verbindungen als das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente ermöglicht es daher beispielsweise, in erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen die Stabilisatoren insgesamt in geringerer Konzentration einsetzen zu können. Ferner ist es möglich, mit einer solchen das Enzym stabilisierenden Komponente eine verbesserte Enzymstabilisierung zu bewirken. Diesbezüglich muss es sich bei dem weiteren Enzymstabilisator nicht notwendigerweise um einen borfreien Stabilisator handeln, da es auf Grund des Zusammenwirkens beider Verbindungen auch möglich ist, eine geringere Menge einer borhaltigen Verbindung in einer Tensidzubereitung einzusetzen. Beispielsweise kann diesbezüglich auch ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



als weiterer Enzymstabilisator eingesetzt werden, in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C1-C6 Alkyl-, eine substituierte C1-C6 Alkyl-, eine C1-C6 Alkenyl oder eine substituierte C1-C6 Alkenyl-Gruppe steht, vorzugsweise 4-Formyl-phenyl-boronsäure (4-FPBA).

[0068] Der weitere Enzymstabilisator liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 0,000001 bis 10 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 0,00001 bis 5 Gew.-%, von 0,0001 bis 2,5 Gew.-%, von 0,001 bis 2 Gew.-%, von 0,01 bis 1,5 Gew.-% und von 0,1 bis 1 Gew.-% in der Tensidzubereitung vor.

[0069] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Komponente, eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, umfasst, zur Stabilisierung eines hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung.

[0070] Denn wie vorstehend ausgeführt bewirkt diese Komponente eine vorteilhafte Stabilisierung des hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der mehrfach substituierten Benzolcarbonsäure um Pyromellitsäure. Vorzugsweise handelt es sich bei dem hydrolytischen Enzym um eine Protease.

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

[0072] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, in dem ein hydrolytisches Enzym in einer Waschflotte stabilisiert wird durch eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, die eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, umfasst. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der mehrfach substituierten Benzolcarbonsäure um Pyromellitsäure.

[0073] Denn wie vorstehend ausgeführt bewirkt diese Komponente eine vorteilhafte Stabilisierung des Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung. Folglich wird das hydrolytische Enzym auch in der entsprechenden Wasch- bzw. Reinigungsflotte stabilisiert, deren Basis die flüssige Tensidzubereitung ist. Bevorzugt handelt es sich um ein Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsverfahren. Besonders bevorzugt wird in einem solchen Verfahren eine Tensidzubereitung angewendet wie vorstehend beschrieben. Vorzugsweise ist das hydrolytische Enzym ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, β -Glucosidase, Carrageenase, Lipase oder Mischungen hiervon. Besonders bevorzugt ist das hydrolytische Enzym eine Protease.

[0074] Bevorzugt erfolgt ein erfindungsgemäßes Verfahren in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und 60°C, insbesondere zwischen 10°C und 50°C, zwischen 10°C und 40°C, zwischen 10°C und 30°C und besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C. Thermostabile hydrolytische Enzyme könnten selbst bei noch höheren Temperaturen als 60°C in erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden, beispielsweise bis 70°C

oder 75°C. Der pH-Wert, bei dem ein erfindungsgemäßes Verfahren vorteilhafterweise durchgeführt wird, kann abhängig sein von dem zu behandelnden Gegenstand. Beispielsweise weist eine Tensidzubereitung, die auf einem Reinigungsmittel für Toiletten basiert, vorteilhafterweise einen sauren pH-Wert auf, beispielsweise einen pH-Wert zwischen pH 2 und pH 5. Eine Tensidzubereitung, die auf einem Textilwaschmittel oder einem Reinigungsmittel für sonstige harte Oberflächen basiert, weist vorteilhafterweise einen leicht sauren, neutralen oder alkalischen pH-Wert auf, beispielsweise einen pH-Wert zwischen pH 6 und pH 11 oder zwischen pH 7 und pH 10. Eine Tensidzubereitung, die auf einem Handgeschirrspülmittel basiert, weist beispielsweise einen pH Wert zwischen pH 6,5 und pH 8 auf. Folglich ist es vorteilhaft, ein erfindungsgemäßes Verfahren auch bei diesen jeweiligen pH-Werten durchzuführen.

[0075] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Tensidzubereitungen beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für erfindungsgemäße Verfahren gilt.

[0076] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine flüssige Enzymzubereitung umfassend ein hydrolytisches Enzym und eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure umfasst, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, insbesondere Pyromellitsäure. Es wurde festgestellt, dass eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, wie sie vorstehend beschrieben ist, ein hydrolytisches Enzym auch in einer flüssigen Zubereitung stabilisiert, die kein Tensid umfasst. Mit einer derartigen Komponente können hydrolytische Enzyme folglich auch in einem Kulturüberstand einer Fermentation, während der Aufarbeitung eines Kulturüberstandes einer Fermentation oder in einer Flüssigenzympräparation stabilisiert werden. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäß vorgesehene mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure in einer Menge von 0,000001 bis 10 Gew.-% und/oder das hydrolytische Enzym in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent, bezogen auf aktives Protein, in der Zubereitung enthalten. Ferner bevorzugt ist das hydrolytische Enzym eine Protease. Alle weiteren Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die nicht nur ausschließlich für erfindungsgemäße Tensidzubereitungen gültig sind, sind folglich auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für erfindungsgemäße flüssige Enzymzubereitungen gilt.

Beispiel: Stabilisierung einer Protease in einem erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel

[0077] Als Waschmittel-Basisrezeptur diente ein Flüssigwaschmittel folgender Zusammensetzung (alle Angaben in Gewichts-Prozent): 0,3–0,5% Xanthan, 0,2–0,4% Anti-Schaummittel, 6–7% Glycerin, 0,3–0,5% Ethanol, 4–7% FAEOS (Fettalkoholethersulfat), 24–28% nichtionische Tenside, 1–2% Natriumcitrat (Dihydrat), 2–4% Soda, 14–16% Kokosnuss-Fettsäuren, 0,5% HEDP (1-Hydroxyethan-(1,1-di-phosphonsäure)), 0–0,4% PVP (Polyvinylpyrrolidon), 0–0,05% optischer Aufheller, 0–0,001% Farbstoff, Rest demineralisiertes Wasser.

[0078] In diese Rezeptur wurde Pyromellitsäure (Sigma) als die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente wie nachstehend angegeben eingearbeitet (vgl. Tabelle 1, diesbezügliche Angaben in Gew.-%). Als Kontrollen dienten Vergleichsrezepturen, die entweder Borsäure als Enzymstabilisator oder keinen Enzymstabilisator enthielten. Als Protease verwendet wurde die Variante F49 der Protease aus *Bacillus lentus* gemäß WO 95/23221 (Einsatzmenge 1 Gew.-% Aktivsubstanz).

[0079] Die Lagerung erfolgte über verschieden lange Zeiträume wie in Tabelle 1 angegeben in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei 30°C. Nach Lagerung wurde die jeweilige proteolytische Restaktivität bestimmt über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-L-Ala-L-Ala-L-Pro-L-Phe-p-Nitroanilid (suc-AAPF-pNA). Die Protease spaltet das Substrat und setzt pNA frei. Die Freisetzung des pNA verursacht eine Zunahme der Extinktion bei 410 nm, deren zeitlicher Verlauf ein Maß für die enzymatische Aktivität ist (vgl. Del Mar et al., 1979). Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 25°C, bei pH 8,6 und einer Wellenlänge von 410 nm. Die Messzeit betrug 5 min. bei einem Messintervall von 20 s bis 60 s. Die erhaltenen proteolytischen Aktivitäten sind in nachfolgender Tabelle 1 angegeben, bezogen auf eine Ausgangsaktivität bei Lagerbeginn von 100%.

Tabelle 1: Ermittlung der proteolytischen Restaktivität nach Lagerung

Waschmittel gemäß Basisrezeptur und	Anfang	13 Tage
0,1% Pyromellitsäure	100%	33,1%
1,0% Pyromellitsäure	100%	49,5%
1% Borsäure	100%	74,9%
ohne Enzym stabilisierende Komponente	100%	25,2%

[0080] Es wird deutlich, dass eine erfindungsgemäße, das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine Verbesserung der Enzymstabilität im Vergleich zur Kontrolle ohne Enzymstabilisator bewirkt. Sie kann folglich dazu verwendet werden, in einer flüssigen Tensidzubereitung auf Borsäure bzw. borhaltige Verbindungen als Enzymstabilisator teilweise oder vollständig zu verzichten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 96/21716 A1 [0003]
- WO 96/41859 A1 [0003]
- WO 92/19707 A1 [0003]
- EP 478050 A1 [0003]
- EP 511456 A1 [0003]
- WO 08/086916 [0019]
- WO 07/131656 [0019]
- WO 91/02792 [0019]
- WO 08/007319 [0019]
- WO 93/18140 [0019]
- WO 01/44452 [0019]
- GB 1243784 [0019]
- WO 96/34946 [0019]
- WO 02/029024 [0019]
- WO 03/057246 [0019]
- WO 03/002711 [0021]
- WO 03/054177 [0021]
- WO 07/079938 [0021]
- WO 07/113241 A1 [0067]
- WO 02/008398 A1 [0067]
- WO 95/23221 [0078]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M. M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751–766 [0017]
- Tenside, Band 7 (1970), S. 125–132 [0028]
- Del Mar et al., 1979 [0028]
- Del Mar et al., 1979 [0079]

Patentansprüche

1. Flüssige Tensidzubereitung umfassend ein hydrolytisches Enzym und eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, **dadurch gekennzeichnet**, dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure umfasst, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist.
2. Tensidzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure eine Benzolcarbonsäure mit vier Carboxylgruppen am Benzolrest ist.
3. Tensidzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure Pyromellitsäure ist.
4. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure in einer Menge von 0,000001 bis 10 Gew.-% enthalten ist, und/oder dass das hydrolytische Enzym in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gewichts-Prozent enthalten ist bezogen auf aktives Protein.
5. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrolytische Enzym eine Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, β -Glucosidase, Carrageenase oder eine Lipase oder eine Mischung ist, die mindestens zwei dieser Enzyme umfasst, insbesondere eine Protease, bevorzugt eine Serinprotease, weiter bevorzugt eine Subtilase und besonders bevorzugt ein Subtilisin.
6. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel ist.
7. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidzubereitung ferner mindestens einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoff (Builder), nichtwässriges Lösungsmittel, Säure, wasserlösliches Salz, Verdickungsmittel, desinfizierender Inhaltsstoff sowie Kombinationen hiervon.
8. Verwendung einer Komponente, die eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, umfasst, zur Stabilisierung eines hydrolytischen Enzyms in einer flüssigen Tensidzubereitung.
9. Verfahren, insbesondere Wasch- oder Reinigungsverfahren, in dem ein hydrolytisches Enzym, insbesondere eines, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Protease, Amylase, Cellulase, Glycosidase, Hemicellulase, Mannanase, Xylanase, Xyloglucanase, Xanthanase, Pektinase, β -Glucosidase, Carrageenase, Lipase oder Mischungen hiervon, insbesondere eine Protease, in einer Waschflotte stabilisiert wird durch eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, die eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, umfasst.
10. Flüssige Enzymzubereitung umfassend ein hydrolytisches Enzym und eine das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass die das hydrolytische Enzym stabilisierende Komponente eine mehrfach substituierte Benzolcarbonsäure umfasst, die an mindestens zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrestes eine Carboxylgruppe aufweist, insbesondere Pyromellitsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen