



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 19 892 T2** 2004.08.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 988 366 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 19 892.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB98/00847**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 920 700.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/055577**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **10.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **19.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/386**  
**C11D 7/42, C12N 9/98**

(30) Unionspriorität:  
**48581 P 04.06.1997 US**

(73) Patentinhaber:  
**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio, US; Genencor International, Inc., Palo Alto, Calif., US**

(74) Vertreter:  
**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**AQUINO, Dee, Melissa, Cincinnati, US; FOLEY, Robert, Peter, Cincinnati, US; SPEED, Anne, Lynda, Newcastle-upon-Tyne NE3 4HE, GB; SONG, Xiaoqing, West Chester, US; DALE, A., Douglas, Pacifica, US; WARD, Glenn, Gosforth, Newcastle-upon-Tyne NE3 5II, GB**

(54) Bezeichnung: **ENZYPARTIKEL FÜR WASCHMITTEL MIT WASSERLÖSLICHER CARBOXYLATSPERRSCHICHT UND DIESE ENTHALTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Waschenzymteilchen mit einer Sperrschicht und Zusammensetzungen unter Verwendung derselben. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Proteaseenzym-Teilchen zur Verwendung in Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen.

## Hintergrund der Erfindung

[0002] Das Einbringen von Waschenzymen in Reinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen (ADDs) ist ein relativ neues Konzept. Jedoch ist festgestellt worden, daß die Verwendung von Waschenzymen wie Protease, Amylase etc. in Geschirrspülmittelzusammensetzungen eine verbesserte Reinigungsleistung bei einer Vielzahl von Verschmutzungen vorsieht.

[0003] Eine anerkannte Anforderung bei ADD-Zusammensetzungen ist das Vorhandensein eines oder mehrerer Bestandteile, welche die Entfernung von hartnäckigen Nahrungsmitteln und Flecken (z. B. Tee, Kaffee, Kakao etc.) von Verbrauchergegenständen verbessern. Starke Alkali wie Natriumhydroxid, Bleichmittel wie Hypochlorit, Builder wie Phosphate und dergleichen können in unterschiedlichen Graden hilfreich sein. Außerdem verwenden verbesserte ADDs eine Quelle für Wasserstoffperoxid, wahlweise mit einem Bleichaktivator wie TAED, wie dokumentiert. Zusätzlich können Enzyme wie handelsübliche proteolytische und amylytische Enzyme verwendet werden. Die alpha-Amylase-Komponente sieht wenigstens einen Vorteil hinsichtlich der Entfernungseigenschaften in Bezug auf stärkehaltige Verschmutzungen der ADD vor. Amylasen enthaltende ADDs können auch typischerweise einen etwas milderen Wasch-pH bei der Anwendung ergeben und können stärkehaltige Verschmutzungen entfernen, während die Freisetzung großer Gewichtsäquivalente von Natriumhydroxid auf einer pro-Gramm-Produkt-Basis vermieden wird.

[0004] Es ist auch entdeckt worden, daß Proteaseenzyme zur Verwendung bei der Unterstützung der Reinigungseigenschaften von ADDs besonders wirksam sind. Jedoch kann die direkte Einarbeitung der Enzymteilchen in eine granuläre ADD-Zusammensetzung Probleme aufwerfen. Wie bereits, angemerkt, verwenden viele granuläre ADD-Formulierungen eine Quelle für Wasserstoffperoxid und einen Aktivator, um ein Sauerstoffbleichsystem hervorzubringen. Unglücklicherweise sind viele Enzymkomponenten einer Oxidation unterworfen, wenn sie mit den Komponenten eines Sauerstoffbleichsystems in Kontakt kommen. Demgemäß machen die Enzymbestandteile während einer längeren Lagerung der granulären Detergensbestandteile einen Abbau durch, welcher die Enzymaktivität und die Gesamtleistungsfähigkeit des Reinigungsmittels verringert.

[0005] Anhand dem Vorangehenden ist den Fachleuten bewußt, daß die Formulierung moderner Reinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen immer komplexer wird. Die Notwendigkeit, eine große Vielzahl von Bestandteile separat herzustellen, zu lagern, zu transportieren und zu formulieren, erhöht die Kosten solcher Produkte. Daher wäre es wünschenswert, die Formulierung durch die Minimierung des innigen Kontaktes von Detergensbestandteilen anpassen zu können, wodurch ein Teil der Kosten verringert wird, welche mit der Herstellung und Handhabung verschiedener Bestandteile verbunden sind.

[0006] Demgemäß besteht weiterhin ein Bedarf an einem granulären Enzymteilchen, welches das Zielenzym vor einem oxidativen Abbau schützt.

## Hintergrund des Fachgebiets

[0007] US-Patente Nrn. 4,381,247; 4,707,287; 4,965,012; 4,973,417; 5,093,021; und 5,254,287, welche alle Enzymteilchen für granuläre Detergenszusammensetzungen offenbaren. US-Patente Nrn. 4,526,698; 5,078,895; 5,332,518; 5,340,496; 5,366,655; 5,462,804; und WO/95/02670, die alle beschichtete Bleichmittelteilchen offenbaren.

[0008] WO 87/07292 offenbart ein granuliertes Waschenzymprodukt, umfassend einen Kern aus einem Material, enthaltend ein mikrobielles Enzym, und eine Beschichtung, umfassend ein darmlösliches Beschichtungsmittel. Bevorzugte darmlösliche Beschichtungen sind Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Derivaten hiervon und einer zweiten (Meth)acrylsäure oder einem Derivat hiervon. EP 415 652 beschreibt eine Bleichzusammensetzung, enthaltend ein spezifisches Oxidans und Hydrolaseenzym-Granula, umfassend einen Hydrolaseenzym-Kern mit einer wasserlöslichen Alkalimetallsilicat-Beschichtung, einschließlich mindestens einem Schutzmittel, gewählt aus einem Übergangsmetall und/oder einem Reduktionsmittel. WO 95/10615 betrifft neue Carbohydrolase-Varianten, abgeleitet aus DNA-Sequenzen von natürlich vorkommenden oder rekombinanten, nichtmenschlichen Carbonylhydrolasen, mit Eigenschaften wie veränderten proteolytischen Aktivitäten, einer veränderten Stabilität etc. GB 1,309,431 beschreibt eine Detergenszusammensetzung, umfassend proteolytische Enzymgranula mit einer verbesserten Lagerfähigkeit, wobei die Granula ein neutrales oder alkalisches, granuläres Trägermaterial, ein proteolytisches Enzym und eine säurebildende Substanz umfas-

sen.

### Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Diese Anforderung wird durch die vorliegende Erfindung erfüllt, wobei ein stabilisiertes Waschenzymteilchen für Detergenzzusammensetzungen vorgesehen wird. Das erfindungsgemäße Enzymteilchen sieht einen Schutz vor dem oxidativen Abbau des Zielenzym vor. Das erfindungsgemäße Teilchen verwendet eine Sperrschicht auf einer enzymhaltigen Kernschicht. Die Sperrschicht dient als Schutzmantel für das Zielenzym.

[0010] Falls gewünscht, können auch zusätzliche Stabilisierungsmittel zu dem erfindungsgemäßen Enzymteilchen zugegeben werden.

[0011] Demgemäß wird in einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Enzymteilchen für ein Waschenzym nach Anspruch 1 bereitgestellt. Das Teilchen umfaßt ein Kompositteilchen, welches zur Einarbeitung in eine Detergenzzusammensetzung geeignet ist, umfassen ein enzymhaltiges Kernmaterial und eine auf dem enzymhaltigen Kernmaterial aufgetragene Sperrschicht.

[0012] Das bevorzugte Enzym ist ein Proteaseenzym, wobei die Protease abgeleitet ist aus nicht natürlich vorkommenden Carbonylhydrolase-Varianten mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase, mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens* korrespondiert, hierin am meisten bevorzugt, und aus den natürlich vorkommenden Carbonylhydrolase-Varianten mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu den Positionen 76/103/104.

[0013] Das Enzymkernmaterial kann eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Proteaseenzymen umfassen, wenn mindestens eine Protease ein Chymotrypsin-ähnliches Proteaseenzym ist und mindestens eine Protease ein Trypsin-ähnliches Proteaseenzym ist. Beim Verwenden der oben erwähnten Mischung ist das Chymotrypsin-ähnliche Proteaseenzym vorzugsweise eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107; +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +195, +197, +204, +206, +216, +217, +218, +222, +260, +265 und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase, mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens* korrespondiert, und das Trypsin-ähnliche Proteaseenzym eine mikrobielle alkalische Protease ist.

[0014] In bevorzugten Fällen umfaßt das Kompositteilchen weiterhin eine äußere Überzugsschicht, aufgetragen auf die Sperrschicht, vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Auch kann das enzymhaltige Kernmaterial weiterhin ein Bleichkatalysatormaterial oder Stabilisierungsadditiv, beigemischt in irgendeine oder sämtliche der Schichten, d. h. dem enzymhaltigen Kernmaterial, der Sperrschicht und der Überzugsschicht, einschließen. Bevorzugte Stabilisierungsadditive sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkalisalzen, Antioxidantien, Komplexbildnern, Radikalquenchern, Reduktionsmitteln und Mischungen hiervon, wobei die Reduktionsmittel Alkalimetallsulfit, -bisulfit oder -thiosulfat die am meisten bevorzugten sind.

[0015] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen nach Anspruch 24, umfassend als Hauptkomponente etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung des Enzymteilchens nach Anspruch 1 und etwa 0,1 bis etwa 99,9 Gew.-% der Zusammensetzung an Zusatzreinigungsmittelbestandteilen zum maschinellen Geschirrspülen, vorgesehen. Die Zusatzreinigungsmittelbestandteile sind vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Persauerstoffbleichmittelquelle, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, geringschäumenden nichtionischen Tensiden, Builern, pH-Einstellkomponenten und Mischungen hiervon.

[0016] Demgemäß ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines Enzymteilchens, welches einen hervorragenden Schutz für das Zielenzym vor dem oxidativen Abbau in einer Detergenzzusammensetzung vorsieht. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Bereitstellung eines Enzymteilchens mit einer Sperrschicht. Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Bereitstellung einer Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung eines Enzymteilchens mit einer Sperrschicht. Diese und andere Gegenstände, Besonderheiten und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden für den Fachmann aus der folgenden Beschreibung, den Zeichnungen und den beigefügten Patentansprüchen ohne weiteres deutlich.

[0017] Alle Prozentsätze, Verhältnisse und Anteile sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben. Sauerstoffbleichmittel werden, wo angemerkt, als "AvO" angegeben. Alle hierin erwähnten Dokumente sind in relevanten Teilen unter Bezugnahme hierin eingeschlossen.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

- [0018] **Fig. 1** ist ein Querschnitt des erfindungsgemäßen zusammengesetzten Enzymteilchens.  
 [0019] **Fig. 2** ist ein Querschnitt des bevorzugten Kompositteilchens der vorliegenden Erfindung.  
 [0020] **Fig. 3** ist ein Querschnitt eines alternativen zusammengesetzten Enzymteilchens gemäß der vorliegenden Erfindung.

## Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft zusammengesetzte Enzymteilchen zur Einarbeitung in Detergensen-  
 sammensetzungen und insbesondere in Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen. In **Fig. 1** ist  
 das erfindungsgemäße Kompositteilchen **10** dargestellt. Das Teilchen **10** umfaßt ein enzymhaltiges Kernma-  
 terial **20** mit einer darauf aufgetragenen Sperrschicht **30**. Das Enzymkernmaterial selbst umfaßt eine Enzym-  
 schicht **22**, aufgetragen auf die Trägerschicht **24**. In **Fig. 2** ist die bevorzugte Ausführungsform der vorliegen-  
 den Erfindung dargestellt, wobei eine Überzugsschicht **40** auf der Sperrschicht **30** aufgetragen ist. Jedoch kön-  
 nen andere Schichten eingeschlossen sein, wie auf dem Fachgebiet bekannt ist. Ein alternatives Teilchen ge-  
 mäß der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 3** dargestellt. In **Fig. 3** ist ein Enzymteilchen **10** mit einer enzymhal-  
 tigen Kernschicht **20**, worin das Enzym mit einem Trägermaterial, wie hierin offenbart, vermischt ist, einer  
 Sperrschicht **30** und einer äußeren Überzugsschicht **40** gezeigt. Das erfindungsgemäße Kompositteilchen  
 sieht durch die Verwendung der Sperrschicht einen hervorragenden Schutz für das Enzym vor dem oxidativen  
 Abbau durch die anderen Bestandteile einer granulären Basisdetergensenmatrix sowie einer Farbveränderung  
 und einer Geruchsbildung vor. Demgemäß sieht das erfindungsgemäße Enzymteilchen eine wesentliche Wei-  
 terentwicklung im Vergleich zu den gemäß dem Stand der Technik bekannten Enzymteilchen vor.

## Enzymhaltiges Kernmaterial

[0022] Das enzymhaltige Kernmaterial schließt, wie der Name andeutet, das Enzym oder die Enzyme ein,  
 welches) das erfindungsgemäße Kompositteilchen abgeben soll. Das erfindungsgemäß abzugebende Enzym  
 ist ein Waschenzym. "Waschenzym", so wie hierin verwendet, bedeutet irgendein Enzym mit einer reinigen-  
 den, fleckentfernenden oder anderweitig vorteilhaften Wirkung in einer Zusammensetzung zum maschinellen  
 Geschirrspülen. Bevorzugte Waschenzyme sind Hydrolasen wie Proteasen, Amylasen und Lipasen. Zum ma-  
 schinellen Geschirrspülen besonders bevorzugt werden Amylasen und/oder Proteasen, einschließlich sowohl  
 gegenwärtig im Handel erhältlicher Typen als auch der verbesserter Typen, welche, obwohl immer mehr  
 Bleichmittel-kompatibel durch schrittweise Verbesserungen, einen verbleibenden Empfindlichkeitsgrad gegen  
 eine Bleichmittel-Deaktivierung aufweisen.

[0023] Enzyme werden normalerweise in Detergens- oder Detergensadditivzusammensetzungen in ausrei-  
 chenden Anteilen eingebracht, um eine "zur Reinigung wirksame Menge" vorzusehen. Der Begriff "zur Reini-  
 gung wirksame Menge" verweist auf irgendeine Menge, welche einen reinigenden, fleckentfernenden,  
 schmutzentfernenden, aufhellenden, desodorierenden oder die Frische verbessernden Effekt auf Substraten  
 wie Geschirr und dergleichen hervorrufen kann. In praktischer Hinsicht betragen für gegenwärtig handelsübliche  
 Zubereitungen die typischen Mengen bis zu etwa 5 mg, bezogen auf das Gewicht, typischer 0,01 mg bis  
 3 mg, aktives Enzym pro Gramm der Detergensenzusammensetzung. Anders ausgedrückt umfassen die Zusam-  
 mensetzungen hierin typischerweise etwa 0,001 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 10  
 Gew.-%, einer handelsüblichen Enzymzubereitung. Proteaseenzyme liegen in solchen handelsüblichen Zube-  
 reitungen üblicherweise in ausreichenden Anteilen vor, um 0,005 bis 0,1 Anson-Einheiten (AU) Aktivität pro  
 Gramm der Zusammensetzung vorzusehen. Für bestimmte Reinigungsmittel, wie beim maschinellen Geschirr-  
 spülen, kann es wünschenswert sein, den aktiven Enzymgehalt der handelsüblichen Zubereitung zu erhöhen,  
 um die Gesamtmenge an nicht-katalytisch wirksamen Materialien zu minimieren und dadurch die Fle-  
 cken/Filmbildung oder andere Endergebnisse zu verbessern. Höhere Wirkstoffanteile können auch bei hoch-  
 konzentrierten Detergensenformulierungen wünschenswert sein. Demgemäß ist das erfindungsgemäße Enzym-  
 teilchen derart formuliert, dass es die gewünschte Enzymmenge an das Waschmilieu abgibt.

[0024] Geeignete Beispiele für Proteasen innerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung sind die  
 Subtilisine, welche aus bestimmten Stämmen von *B. subtilis* und *B. licheniformis* erhalten werden. Eine geeig-  
 nete Protease mit einer maximalen Aktivität im pH-Bereich von 8–12, entwickelt und verkauft als ESPERASE®  
 durch Novo Industries A/S, Dänemark, nachstehend "Novo", wird aus einem *Bacillus*-Stamm erhalten. Die Her-  
 stellung dieses Enzyms und analoger Enzyme ist in GB 1,243,784 an Novo beschrieben. Andere geeignete  
 Proteasen schließen ALCALASE® von Novo und MAXATASE® von International Bio-Synthetics, Inc., Nieder-  
 lande, sowie Protease A, wie offenbart in EP 130,756 A, 9. Januar 1985, und Protease B, wie offenbart in EP  
 303,761 A, 28. April 1987, und EP 130,756 A, 9. Januar 1985, ein. Vgl. auch eine bei hohen pH-Werten wirk-  
 same Protease aus *Bacillus* sp. NCIMB 40338, welche in WO 93/18140 A an Novo beschrieben ist. Enzyma-

tische Reinigungsmittel, umfassend eine Protease, ein oder mehrere andere Enzyme und einen reversiblen Proteaseinhibitor, sind in WO 92/03529 A an Novo beschrieben. Andere bevorzugte Proteasen schließen solche von WO 95/10591 A an Procter & Gamble ein. Falls gewünscht, ist eine Protease mit einer verminderten Adsorption und einer erhöhten Hydrolyse erhältlich, wie in WO 95/07791 an Procter & Gamble beschrieben. Eine hierin geeignete rekombinante, Trypsin-ähnliche Protease für Reinigungsmittel ist in WO 94/25583 an Novo beschrieben.

[0025] Genauer ist eine besonders bevorzugte Protease, bezeichnet als "Protease D", eine Carbonylhydrolase-Variante mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist aus einer Vorläufer-Carbonylhydrolase durch Substitution einer Vielzahl von Aminosäureresten durch eine andere Aminosäure an einer Position in der Carbonylhydrolase, welche Position +76 entspricht, vorzugsweise auch in Kombination mit einer oder mehreren Aminosäurerestpositionen, äquivalent zu solchen, welche gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +195, +197, +204, +206, +216, +260, +265 und/oder +274, gemäß der Numerierung von Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*, wobei die Substitution, Deletion oder Insertion eines Aminosäurerestes in der folgenden Kombination von Resten: 76/99; 76/104; 76/99/104; 76/103/104; 76/104/107; 76/101/103/104; 76/99/101/103/104; und 76/101/104 von Subtilisin aus *B. amyloliquefaciens* bevorzugt wird, und 76/103/104 am meisten bevorzugt wird. Solche Enzyme sind in der Patentanmeldung WO 95/10591 und WO 95/10592 sowie in WO 95/10615, veröffentlicht am 20. April 1995 durch Genencor International, wobei die Offenbarungen davon unter Bezugnahme hierin eingeschlossen sind, ausführlich beschrieben. Nützliche Proteasen sind auch beschrieben in den PCT-Veröffentlichungen: WO 95/30010, veröffentlicht am 9. November 1995 durch The Procter & Gamble Company; WO 95/30011, veröffentlicht am 9. November 1995 durch The Procter & Gamble Company; und WO 95/29979, veröffentlicht am 9. November 1995 durch The Procter & Gamble Company.

[0026] Hierin geeignete Amylasen, insbesondere für, aber nicht begrenzt auf, Zwecke des maschinellen Geschirrspülens, schließen zum Beispiel  $\alpha$ -Amylasen, beschrieben in GB 1,296,839 an Novo; RAPIDASE<sup>®</sup>, International Bio-Synthetics, Inc.; und TERMAMYL<sup>®</sup>, Novo, ein. FUNGAMYL<sup>®</sup> von Novo ist besonders nützlich. Die gezielte Veränderung von Enzymen für eine verbesserte Stabilität, z. B. oxidative Stabilität, ist bekannt. Vgl. zum Beispiel J. Biological Chem., Bd. 260, Nr. 11, Juni 1985, S. 6518–6521. Bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Zusammensetzungen können Amylasen mit einer verbesserten Stabilität in Reinigungsmitteln, wie Typen zum maschinellen Geschirrspülen, insbesondere einer verbesserten oxidativen Stabilität, gemessen gegen den Vergleichspunkt TERMAMYL<sup>®</sup> bei handelsüblicher Anwendung im Jahr 1993, verwenden. Diese hierin bevorzugten Amylasen haben die Eigenschaft gemeinsam, daß sie "stabilitätsverbesserte" Amylasen sind, die mindestens durch eine meßbare Verbesserung hinsichtlich einer oder mehrerer der folgenden Eigenschaften gekennzeichnet sind: oxidative Stabilität, z. B. gegenüber Wasserstoffperoxid/Tetraacetylenylendiamin in gepufferter Lösung bei pH 9–10; Thermostabilität, z. B. bei üblichen Waschttemperaturen wie etwa 60°C; oder alkalische Stabilität, z. B. bei einem pH von etwa 8 bis etwa 11, gemessen gegenüber der oben als Vergleichspunkt ausgewiesenen Amylase. Die Stabilität kann unter Verwendung irgendeines der auf dem Fachgebiet offenbaren technischen Tests gemessen werden. Vgl. zum Beispiel die in WO 94/02597 offenbaren Referenzen. Stabilitätsverbesserte Amylasen können von Novo oder von Genencor International erhalten werden. Eine Klasse von Amylasen, welche hierin besonders bevorzugt werden, weist die Gemeinsamkeit auf, daß sie mittels ortsspezifischer Mutagenese aus einer oder mehreren der *Bacillus*-Amylasen, insbesondere den *Bacillus*- $\alpha$ -Amylasen, abgeleitet sind, ungeachtet davon, ob ein, zwei oder viele Amylase-Stämme die unmittelbaren Vorläufer sind. Amylasen, welche im Vergleich zu der oben ausgewiesenen Referenz-Amylase eine verbesserte oxidative Stabilität besitzen, werden zur Verwendung, insbesondere beim Bleichen, stärker bevorzugt beim Sauerstoffbleichen, welches vom Chlorbleichen verschieden ist, in den Detergensenzusammensetzungen hierin bevorzugt. Solche bevorzugten Amylasen umfassen: (a) eine Amylase gemäß der oben eingeschlossenen WO 94/02597, Novo, 3. Februar 1994, wie weiterhin veranschaulicht durch eine Mutante, worin eine Substitution unter Verwendung von Alanin oder Threonin, vorzugsweise Threonin, des in Position 197 befindlichen Methioninrestes der  $\alpha$ -Amylase aus *B. licheniformis*, bekannt als TERMAMYL<sup>®</sup>, oder der homologen Positionsvariation einer ähnlichen Stamm-Amylase, wie *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* oder *B. stearothermophilus*, eingeführt ist; (b) stabilitätsverbesserte Amylasen, wie beschrieben durch Genencor International in einer Veröffentlichung mit dem Titel "Oxidatively Resistant  $\alpha$ -Amylases", vorgestellt auf dem 207. American Chemical Society National Meeting, 13.–17. März 1994, durch C. Mitchinson. Darin wurde angemerkt, daß Bleichmittel in Reinigungsmitteln zum maschinellen Geschirrspülen  $\alpha$ -Amylasen inaktivieren, aber daß Amylasen mit einer verbesserten oxidativen Stabilität durch Genencor aus *B. licheniformis* NCIB8061 hergestellt worden sind. Methionin (Met) wurde als der geeignetste Rest für eine Modifizierung identifiziert. Met wurde gleichzeitig in den Positionen 8, 15, 197, 256, 304, 366 und 438 substituiert, wobei spezifische Mutanten erhalten werden, von welchen M197L und M197T besonders wichtig sind, wobei die M197T-Variante die am stabilsten exprimierte Variante ist. Die Stabilität wurde in CASCADE<sup>®</sup> und SUNLIGHT<sup>®</sup> gemessen. (c) Hierin besonders bevorzugte Amylasen schließen Amylase-Varianten mit einer zusätzlichen Modifikation in dem unmittelbaren Vorgänger ein, wie beschrieben in WO 95/10603 A, und sind von dem Rechtsnach-

folger Novo als DURAMYL® erhältlich. Eine andere besonders bevorzugte Amylase mit einer verbesserten oxidativen Stabilität schließt die in WO 94/18314 an Genencor International und WO 94/02597 an Novo beschriebenen ein. Irgendeine andere Amylase mit einer verbesserten oxidativen Stabilität kann verwendet werden; zum Beispiel wie abgeleitet durch ortsspezifische Mutagenese aus bekannten chimären, hybriden oder einfach mutierten Stammformen erhältlichlicher Amylasen. Andere bevorzugte Enzymmodifikationen sind zugänglich. Vgl. WO 95/09909 A an Novo.

[0027] Andere Amylaseenzyme schließen die in WO 95/26397 und in der gleichzeitig anhängigen Anmeldung von Novo Nordisk, WO 96/23873, beschriebenen ein. Spezifische Amylaseenzyme zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Detergenzzusammensetzungen schließen  $\alpha$ -Amylasen ein, welche durch eine spezifische Aktivität gekennzeichnet sind, die mindestens 25% höher als die spezifische Aktivität von Termamyl® in einem Temperaturbereich von 25°C bis 55°C und einem pH-Wert im Bereich 8 bis 10 ist, gemessen durch den Phadebas®- $\alpha$ -Amylase-Aktivitätstest. (Ein solcher Phadebas®- $\alpha$ -Amylase-Aktivitätstest ist auf den Seiten 9–10, WO 95/26397, beschrieben.) Hierin ebenfalls eingeschlossen sind  $\alpha$ -Amylasen, welche mindestens 80% homolog zu den Aminosäuresequenzen sind, welche in den SEQ ID-Protokollen in den Referenzen gezeigt sind. Diese Enzyme werden vorzugsweise in Wäschewaschmittelzusammensetzungen in einem Anteil von 0,00018 bis 0,060% reinem Enzym, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, stärker bevorzugt 0,00024 bis 0,048% reinem Enzym, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, eingeschlossen.

[0028] Hierin nützliche Cellulasen schließen sowohl bakterielle als auch fungale Typen, bevorzugt mit einem pH-Optimum zwischen 5 und 9,5, ein. US 4,435,307, Barbesgaard et al., 6. März 1984, offenbart geeignete fungale Cellulasen aus *Humicola insolens* oder dem *Humicola*-Stamm DSM1800 oder einen Cellulase-212 produzierenden Pilz der Gattung *Aeromonas* und eine aus der Mitteldarmdrüse eines marinen Weichtieres, *Dolabella auricula* Solander, extrahierte Cellulase. Geeignete Cellulasen sind auch in GB-A-2,075,028; GB-A-2,095,275; und DE-OS-2,247,832 offenbart. CAREZYME® sowie CELLUZYME® (Novo) sind besonders nützlich. Vgl. auch WO 91/17243 an Novo.

[0029] Geeignete Lipaseenzyme zur Verwendung in Reinigungsmitteln schließen solche ein, welche durch Mikroorganismen der *Pseudomonas*-Gruppe, wie *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, wie offenbart in GB 1,372,034, produziert werden. Vgl. auch die Lipasen in der Japanischen Patentanmeldung 53,20487, offengelegt am 24. Februar 1978. Diese Lipase ist von Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan, unter dem Handelsnamen Lipase P "Amano" oder "Amano-P" erhältlich. Andere geeignete, handelsübliche Lipasen schließen Amano-CES, Lipasen aus *Chromobacter viscosum*, z. B. *Chromobacter viscosum* Var. *lipolyticum* NRRLB 3673 von Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; *Chromobacter viscosum*-Lipasen von U.S. Biochemical Corp., USA, und Diosynth Co., Niederlande; und Lipasen aus *Pseudomonas gladioli* ein. Das LIPOLASE®-Enzym, abgeleitet aus *Humicola lanuginosa* und im Handel erhältlich von Novo, vgl. auch EP 341,947, ist eine bevorzugte Lipase zur Verwendung hierin. Gegenüber Peroxidaseenzymen stabilisierte Lipase- und Amylase-Varianten sind in WO 94/14951 A an Novo beschrieben. Vgl. auch WO 92/05249 und RD 94/359044.

[0030] Trotz der großen Zahl von Veröffentlichungen über Lipaseenzyme hat bisher nur die aus *Humicola lanuginosa* abgeleitete und in *Aspergillus oryzae* als Wirt produzierte Lipase weitverbreitete Anwendung als Additiv für Textilwaschprodukte gefunden. Sie ist von Novo Nordisk unter dem Handelsnamen Lipolase™, wie oben angemerkt, erhältlich. Um die Fleckentfernungsleistung von Lipolase zu optimieren, hat Novo Nordisk eine Reihe von Varianten hergestellt. Wie in WO 92/05249 beschrieben, verbessert die D96L-Variante der nativen *Humicola lanuginosa*-Lipase die Fettfleckenentfernungswirksamkeit um einen Faktor von 4,4 gegenüber der Wildtyp-Lipase (wobei die Enzyme in einer Menge im Bereich von 0,075 bis 2,5 mg Protein pro Liter verglichen wurden). Die Forschungsoffenbarung Nr. 35944, veröffentlicht am 10. März 1994, von Novo Nordisk offenbart, daß die Lipase-Variante (D96L) in einer Menge zugesetzt werden kann, welche 0,001–100 mg (5–500.000 LU/Liter) der Lipase-Variante pro Liter Waschlauge entspricht. Die vorliegende Erfindung sieht den Vorteil einer verbesserten Weißgraderhaltung auf Textilien unter Verwendung von geringen Anteilen der D96L-Variante in Detergenzzusammensetzungen, enthaltend die mittelkettig verzweigten Tenside in der hierin offenbarten Weise, vor; insbesondere wenn die D96L-Variante in Anteilen im Bereich von etwa 50 LU bis etwa 8.500 LU pro Liter Waschlösung verwendet wird.

[0031] Zur Verwendung hierin geeignete Cutinaseenzyme sind in WO 88/09367 A an Genencor beschrieben.

[0032] Peroxidaseenzyme können in Kombination mit Sauerstoffquellen, z. B. Percarbonat, Perborat, Wasserstoffperoxid etc., zum "Bleichen in Lösung" oder zur Verhinderung der Übertragung von Farbstoffen oder Pigmenten, entfernt aus Substraten während des Waschens, auf andere in der Waschlösung vorliegende Substrate verwendet werden. Bekannte Peroxidasen schließen Meerrettichperoxidase, Ligninase und Halogenperoxidasen, wie Chlor- oder Bromperoxidase, ein. Peroxidase enthaltende Detergenzzusammensetzungen sind in WO 89/099813 A, 19. Oktober 1989 an Novo, und WO 89/09813 A an Novo offenbart.

[0033] Eine Auswahl von Enzymmaterialien und Mittel für deren Einarbeitung in synthetische Detergenzzusammensetzungen sind auch in WO 93/07263 A und WO 93/07260 A an Genencor International, WO 89/08694 A an Novo und US 3,553,139,5. Januar 1971 an McCarty et al., offenbart. Enzyme sind weiterhin in

US 4,101,457, Place et al., 18. Juli 1978, und in US 4,507,219, Hughes, 26. März 1985, offenbart. Für flüssige Detergensformulierungen nützliche Enzymmaterialien und deren Einarbeitung in solche Formulierungen sind in US 4,261,868, Hora et al., 14. April 1981, offenbart. Enzyme zur Verwendung in Reinigungsmitteln können durch verschiedene Techniken stabilisiert werden. Enzymstabilisierungstechniken sind in US 3,600,319,17. August 1971, Gedge et al.; EP 199,405 und EP 200,586,29. Oktober 1986, Venegas, offenbart und veranschaulicht. Enzymstabilisierungssysteme sind auch zum Beispiel in US 3,519,570 beschrieben. Das nützliche *Bacillus* sp. AC13, welches Proteasen, Xylanasen und Cellulasen liefert, ist in WO 94/01532 A an Novo beschrieben.

[0034] Zusätzlich können auch Mischungen der oben beschriebenen Enzyme verwendet werden. In solchen Fällen ist es wünschenswert, Mischungen von Proteaseenzymen zu verwenden. Besonders bevorzugt werden Mischungen von Chymotrypsin-ähnlichen Proteaseenzymen und Trypsin-ähnlichen Proteaseenzymen.

[0035] Die erfindungsgemäßen Chymotrypsin-ähnlichen Proteaseenzyme sind solche, welche ein Aktivitätsverhältnis, wie nachstehend definiert, von größer als etwa 15 besitzen. Besonders bevorzugt aus dieser Enzymklasse werden solche, welche oben als "Protease D" identifiziert wurden. Andere Chymotrypsin-ähnliche Proteaseenzyme, welche zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen solche mit einer maximalen Aktivität über den pH-Bereich von 8–12, entwickelt und verkauft als ESPERASE® durch Novo Industries A/S, Dänemark, nachstehend "Novo", ein, welche aus einem *Bacillus*-Stamm erhalten werden. Die Herstellung dieses Enzyms und analoger Enzyme ist in GB 1,243,784 an Novo beschrieben. Andere geeignete Proteasen schließen ALCALASE® von Novo sowie die als BPN' und Carlsberg bekannten Proteasen ein.

[0036] Die erfindungsgemäßen Trypsin-ähnlichen Proteaseenzyme sind solche, welche ein Aktivitätsverhältnis, wie nachstehend definiert, von weniger als etwa 10, vorzugsweise weniger als etwa 8, besitzen. Besonders geeignete Proteaseenzyme, welche die obige Anforderung erfüllen, sind mikrobielle alkalische Proteinase, wie das Proteaseenzym, erhalten aus *Bacillus lentus*-Subtilisin, einschließlich der im Handel unter den Handelsnamen SAVINASE® von Novo und PURAFECT® von Genencor International erhältlichen.

[0037] Andere besonders bevorzugte Trypsin-ähnliche Proteaseenzyme gemäß der vorliegenden Erfindung schließen solche ein, welche nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Varianten sind, abgeleitet durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten einer Vorläufer-Carbonylhydrolase, korrespondierend zu Position +210 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217, +218 und +222, wobei die numerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder zu äquivalenten Aminosäureresten in anderen Carbonylhydrolasen oder Subtilisinen, wie *Bacillus lentus*-Subtilisin, mit anderen Aminosäuren.

[0038] Die bevorzugten varianten Proteaseenzyme, welche erfindungsgemäß nützlich sind, umfassen die Substitution, Deletion oder Insertion von Aminosäureresten in den folgenden Kombinationen: 210/156; 210/166; 210/76; 210/103; 210/104; 210/217; 210/156/166; 210/156/217; 210/166/217; 210/76/156; 210/76/166; 210/76/217; 210/76/156/166; 210/76/156/217; 210/76/166/217; 210/76/103/156; 210/76/103/166; 210/76/103/217; 210/76/104/156; 210/76/104/166; 210/76/104/217; 210/76/103/104/156; 210/76/103/104/166; 210/76/103/104/217; 210/76/103/104/156/166; 210/76/103/104/156/217; 210/76/103/104/166/217; 210/76/103/104/166/217; 210/67/76/103/104/166/222 und/oder 210/67/76/103/104/166/218/222. Am meisten bevorzugt umfassen die erfindungsgemäß nützlichen varianten Enzyme die Substitution, Deletion oder Insertion eines Aminosäurerestes in der folgenden Kombination von Resten: 210/156; 210/166; 210/217; 210/156/166; 210/156/217; 210/166/217; 210/76/156/166; 210/76/156/166; 210/76/103/156/166; und 210/76/103/104/156/166 von *B. lentus*-Subtilisin, wobei 210/76/103/104/156/166 am meisten bevorzugt wird.

[0039] Die hierin nützlichen Proteaseenzyme umfassen die Substitution irgendeiner der neunzehn natürlich vorkommenden L-Aminosäuren in den genannten Aminosäurerestpositionen. Solche Substitutionen können in irgendeinem Vorläufer-Subtilisin (prokaryontisch, eukaryontisch, Säuger etc.) durchgeführt werden. In dieser Anmeldung wird auf verschiedene Aminosäuren durch übliche Ein- und Drei-Buchstaben-Codes Bezug genommen. Solche Codes sind bei Dale M. W., *Molecular Genetics of Bacteria* (1989), John Wiley & Sons, Ltd., Anhang B, ausgewiesen.

[0040] Vorzugsweise wird die Substitution an jeder der identifizierten Aminosäurerestpositionen durchgeführt, einschließlich, aber nicht begrenzt auf, Substitutionen an Position +210 einschließlich I, V, L und A; Substitutionen an Positionen +33, +62, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217 und +218 von D oder E; Substitutionen an Position 76 einschließlich D, H, E, G, F, K, P und N; Substitutionen an Position 103 einschließlich Q, T, D, E, Y, K, G, R und S; und Substitutionen an Position 104 einschließlich S, Y, I, L, M, A, W, D, T, G und V; sowie Substitutionen an Position 222 einschließlich S, C und A.

[0041] Trypsin-ähnliche Enzyme, wie oben beschrieben, sind in der US-Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 1997 US-0048572, betitelt "Protease Enzymes for Tough Cleaning and Compositions Incorporating Same", an Rai et al., eingereicht am 4. Juni 1997, veröffentlicht unter WO 98/55579, ausführlich offenbart.

## Spezifität/Aktivität-Verhältnis

[0042] Die Substratspezifität, wie oben besprochen, wird allgemein durch die Wirkungsweise eines Enzyms auf zwei synthetischen Substraten veranschaulicht. Ein Enzym wird in eine Lösung mit einem der zwei synthetischen Substrate eingebracht. Die Fähigkeit des in Frage kommenden Enzyms, das synthetische Substrat zu hydrolysieren, wird dann gemessen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind die synthetischen Substrate, welche zum Messen der Spezifität der erfindungsgemäßen Enzyme verwendet werden, das synthetische Substrat N-Succinyl-alanyl-alanyl-prolyl-phenylalanyl-p-nitroanilid, nachstehend suc-AAPF-pNA, und das synthetische Substrat N-Benzyl-valyl-araganyl-lysylyl-nitroanilid, nachstehend bVGA-pNA, welche beide von Sigma Chemicals erhältlich sind. Diese beiden synthetischen Substrate sind dem Fachmann gut bekannt. Eine Protease in der Klasse von Enzymen mit einer Trypsin-ähnlichen Spezifität hydrolysiert bevorzugt das synthetische Substrat bVGR-pNA, aber hydrolysiert das synthetische Substrat suc-AAPFpNA in einem viel geringeren Ausmaß. Umgekehrt hydrolysieren Chymotrypsin-ähnliche Proteasenzymen bevorzugt das synthetische Substrat bVGR-pNA, aber hydrolysieren suc-AAPF-pNA in einem viel geringeren Ausmaß.

[0043] Die Gesamtspezifität eines Proteasenzymen kann dann durch Messen der Spezifität des Enzyms gegen jedes der synthetischen Substrate und anschließend das Ableiten eines Verhältnisses der Aktivität des Enzyms auf den zwei synthetischen Substraten bestimmt werden. Demgemäß wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung das Aktivität/Spezifität-Verhältnis bestimmt durch die Formel:

[Aktivität auf suc-AAPF-pNA]/[Aktivität auf bVGR-pNA].

[0044] Für ein Enzym mit einem Verhältnis von weniger als etwa 10, mehr bevorzugt weniger als etwa 8 und am meisten bevorzugt weniger als etwa 7 kann dann angenommen werden, daß es eine Trypsin-ähnliche Spezifität für die Zwecke der vorliegenden Erfindung zeigt; während für ein Enzym mit einem Verhältnis von größer als etwa 15, vorzugsweise größer als etwa 17,5 und am meisten bevorzugt größer als etwa 20 angenommen werden kann, daß es eine Chymotrypsin-ähnliche Spezifität für die Zwecke der vorliegenden Erfindung zeigt.

[0045] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die Spezifität gemessen und gegen die zwei synthetischen Substrate bestimmt, wie oben spezifiziert. Der folgende Test wurde verwendet. 5 ml eines Trisma-Puffers bei einem pH von 8,6 (hergestellt durch eine Kombination von 12,109 g Tris-Base (0,1 M), 1,471 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,01 M) und 3,1622 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,02 M); pH eingestellt mit 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und einer Temperatur von 25°C werden zu einem üblichen 10 ml-Teströhrchen zugegeben. 0,5 ppm des zu testenden, aktiven Enzyms in einem 1 M Glycinpuffer werden zu dem Teströhrchen zugegeben. Ungefähr 1,25 mg des synthetischen Substrats pro ml Pufferlösung werden zu dem Teströhrchen zugesetzt. Die Mischung wird für 15 Minuten bei 25°C inkubieren gelassen. Nach Beendigung des Inkubationszeitraums wird ein Enzyminhibitor, PMSF, zu der Mischung in einem Anteil von 0,5 mg pro ml Pufferlösung zugegeben. Die Extinktion oder der OD-Wert der Mischung wird mit einem Gilford Response UV-Spektrometer, Modell # 1019, abgelesen bei einer Wellenlänge des sichtbaren Lichts von 410 nm, bestimmt. Die Extinktion gibt dann die Aktivität des Enzyms auf dem synthetischen Substrat an. Je größer die Extinktion ist, desto höher ist der Grad der Aktivität gegen das Substrat. Demgemäß entspricht für die Zwecke der vorliegenden Erfindung die Extinktion der Enzymaktivität.

[0046] Das gemischte Proteaseenzym-System der vorliegenden Erfindung wird in Zusammensetzungen in höheren Endanteilen von weniger als etwa 10%, mehr bevorzugt weniger als etwa 5% und noch mehr bevorzugt weniger als etwa 2%, und in geringeren Endanteilen von größer als etwa 0,0001%, mehr bevorzugt größer als etwa 0,1% und noch mehr bevorzugt größer als etwa 0,5%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, verwendet. Innerhalb des Systems selbst reicht das Verhältnis von Chymotrypsin-ähnlichem Proteaseenzym zu dem Trypsin-ähnlichen Proteaseenzym von etwa 0,5 : 1 bis etwa 10 : 1 und mehr bevorzugt etwa 2 : 1 bis etwa 5 : 1 und am meisten bevorzugt etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Auch liegt das Proteaseenzym in den Zusammensetzungen vorzugsweise in einer ausreichenden Menge vor, um ein Verhältnis von mg aktiver Protease pro 100 Gramm der Zusammensetzung zu dem theoretisch verfügbaren  $\text{O}_2$  ("AvO<sub>2</sub>") in ppm aus irgendeiner Peroxysäure in der Waschlauge, hierin als das Verhältnis von Enzym zu Bleichmittel (E/B-Verhältnis) bezeichnet, im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 20 : 1 vorzusehen. Mehrere Beispiele für verschiedene Reinigungszusammensetzungen, worin die Proteaseenzyme verwendet werden können, werden nachstehend ausführlicher besprochen.

## Kernherstellung

[0047] Die Herstellung des Kernmaterials hierin, umfassend das Enzym, kann unter Anwendung einer Vielzahl von Verfahren gemäß den Wünschen des Formulierenden und der verfügbaren Ausstattung durchgeführt werden. Die folgenden Beispiele veranschaulichen verschiedene Herstellungsverfahren und sind der Einfachheit halber für den Formulierenden und nicht zur Begrenzung eingeschlossen.

[0048] Die Teilchen hierin können als "Marume" formuliert werden. Marume und deren Herstellung sind in US-Patent 4,016,041 und im Britischen Patent 1,361,387 offenbart. Marume können unter Verwendung einer Vorrichtung hergestellt werden, welche unter dem Warenzeichen "Marumerizer" von Fuji Paudal; KK, bekannt

ist und in US 3,277,520 und im Deutschen Patent 1,294,351 beschrieben ist. Im Wesentlichen beinhaltet die Bildung von Marumen das Sphäronisieren von Extrudatnudeln, welche das Enzym und einen Träger umfassen. Das Extrudat wird in die Marumerizer<sup>TM</sup>-Apparatur eingespeist, welche durch Zentrifugalkräfte auf die Nudeln einwirkt, um sie in sphäronisierte Teilchen umzuformen, welche als "Marume" bezeichnet werden.

[0049] Bei einem noch anderen Verfahren kann die Kernschicht hierin in Form von "Prills" hergestellt werden. Im Wesentlichen wird bei diesem Verfahren eine Aufschlammung, umfassend das Enzym und eine Träger-schmelze, durch einen Zerstäubungskopf in eine Kühlkammer eingebracht. Die Teilchengröße der erhaltenen Prills kann durch Regulieren der Größe der Sprühtropfen der Aufschlammung kontrolliert werden. Die Größe der Tropfen hängt von der Viskosität der Aufschlammung, dem Zerstäubungsdruck und dergleichen ab. Die Herstellung von Prills ist in US 3,749,671 ausführlicher offenbart.

[0050] Bei einem noch weiteren Verfahren werden die Teilchen hierin durch einen Prozeß hergestellt, umfassend die folgenden grundlegenden Schritte:

- (i) Kombinieren der Teilchen des getrockneten Enzyms mit einem Trägermaterial, während das Trägermaterial in einem erweichten oder geschmolzenen Zustand vorliegt, wobei diese Kombination die ganze Zeit gerührt wird, um eine im Wesentlichen gleichmäßige Vermischung zu bilden;
- (ii) schnelles Kühlen der erhaltenen Vermischung, um sie zu verfestigen; und danach
- (iii) weiteres Verarbeiten der erhaltenen verfestigten Vermischung, falls notwendig, um die gewünschten Kompositteilchen zu bilden.

[0051] Bei einem noch anderen Verfahren können auch im Handel erhältliche Kernmaterialien verwendet werden, welche dann mit einer Enzymschicht beschichtet werden können, wie in US-Patent Nr. 4,707,287 beschrieben, wobei die Offenbarung davon unter Bezugnahme hierin eingeschlossen ist.

[0052] Bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Teilchen hierin schließen das Aufbauen von Trägerschichten in einem Fließ- bzw. Wirbelbett, eine Beschichtungsvorrichtung vom Wurster-Typ, die Trommelgranulierung, Pfannenbeschichtungsvorrichtungen und ähnliche Techniken zum Aufbau eines Granulums durch das Zugeben von aufeinanderfolgenden Schichten oben auf ein Kernmaterial ein, welche alle den Fachleuten auf dem Gebiet der Teilchenherstellung gut bekannt sind. Ein typisches Verfahren, das zur Anwendung bei der Herstellung der Kompositteilchen hierin geeignet ist; ist ausführlich beschrieben in US-Patent 5,324,649, welches unter Bezugnahme hierin eingeschlossen ist.

#### Trägermaterial

[0053] Die Kompositteilchen hierin können unter Verwendung eines oder mehrerer "Träger"-Materialien hergestellt werden, wie oben beschrieben, welche das Enzym in einer Matrix einschließen. Da das Enzym zur Verwendung in einem wäßrigen Medium bestimmt ist, sollte sich das Trägermaterial in Wasser unter den beabsichtigten Anwendungsbedingungen lösen oder schnell dispergieren, um das Enzym freizusetzen, damit es seine Waschfunktionen erfüllt. Das Trägermaterial sollte gegen eine Reaktion mit den Enzymkomponenten des Teilchens unter Verarbeitungsbedingungen und nach der Granulierung inert sein. Zusätzlich sollte das Trägermaterial vorzugsweise im Wesentlichen frei an Feuchtigkeit sein, welche als ungebundenes Wasser vorliegt, wie nachstehend angemerkt.

[0054] Bei einer Form kann der Träger für die löslichen oder dispergierbaren, zusammengesetzten Enzymteilchen hierin eine Mischung aus einem inerten, wasserdispergierbaren oder wasserlöslichen, typischerweise anorganischen, Granulatmaterial und einem Bindemittel umfassen. Das Bindemittel dient dazu, integrale Teilchen vorzusehen, welche das Enzym und das Granulatmaterial enthalten. Solche Teilchen umfassen typischerweise etwa 50 bis etwa 95 Gew.-% des Granulatmaterials; etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% des Bindemittels; und etwa 0,01 bis etwa 15 Gew.-% des Enzyms.

[0055] In solchen Teilchen nützliche Granulatmaterialien schließen inerte, anorganische Salze ein. Mit "inert" ist gemeint, daß die Salze keine nachteilige Wechselwirkung mit dem Enzym eingehen. Nichtbegrenzende Beispiele schließen Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumsilicat und andere Ammonium- und Alkalimetallsulfate, -carbonate und -silicate und dergleichen ein.

[0056] Beispiele geeigneter organischer Bindemittel schließen die wasserlöslichen, organischen, homo- oder copolymeren Polycarbonsäuren oder deren Salze ein, worin die Polycarbonsäure mindestens zwei Carboxylreste umfaßt, welche durch nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Polymere des letzteren Typs sind in GB-A-1,596,756 offenbart. Bevorzugte Beispiele solcher Verbindungen sind die Polymere, die Acrylsäure enthalten, d. h. Homopolymere von Acrylsäure, und Copolymere mit irgendwelchen geeigneten anderen Monomereinheiten, und welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2.000 bis 10.000 aufweisen. Geeignete anderen Monomereinheiten schließlich modifizierte Acryl-, Fumar-, Malein-, Itacon-, Aconit-, Mesacon-, Citracon- und Methylenmalonsäure oder deren Salze, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Alkylen, Vinylmethylether, Styrol und irgendwelche Mischungen hiervon ein. Bevorzugt werden die Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000 bis

100.000.

[0057] Bevorzugte Acrylsäure enthaltende Polymere besitzen ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als 15.000 und schließen solche ein, welche unter dem Handelsnamen Sokalan PA30, PA20, PA15 oder PA10 und Sokalan CP10 durch die BASF GmbH verkauft werden, sowie solche, welche unter dem Handelsnamen Acusol 445N, durch Rohm und Haas verkauft werden. Andere geeignete Polymere schließen Acusol 450N und 410N ein.

[0058] Andere bevorzugte Acrylsäure enthaltende Copolymere schließen solche ein, welche als Monomereinheiten enthalten: a) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 20 Gew.-%, Acrylsäure oder deren Salze, und b) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, eines substituierten Acrylmonomeren oder dessen Salze mit der allgemeinen Formel  $-\text{[CR}_2\text{-CR}_1(\text{CO-O-R}_3\text{)]-}$ , worin mindestens einer der Substituenten  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  oder  $\text{R}_3$ , vorzugsweise  $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$ , eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffen ist;  $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$  Wasserstoff sein kann; und  $\text{R}_3$  Wasserstoff oder ein Alkalimetallsalz sein kann. Am meisten bevorzugt wird ein substituiertes Acrylmonomer, worin  $\text{R}_1$  Methyl ist und  $\text{R}_2$  Wasserstoff ist (d. h. ein Methacrylsäuremonomer). Das am meisten bevorzugte Copolymer dieses Typs besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4.500 bis 3.500 und enthält 60 bis 80 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 20 Gew.-% Methacrylsäure. Ein geeignetes Beispiel schließt Acusol 480N ein, welches von Rohm und Haas erhältlich ist.

[0059] Die Polyaminverbindungen sind als organische Bindemittel hierin nützlich, einschließlich solchen, welche abgeleitet sind aus Asparaginsäure, wie die in EP-A-305282, EP-A-305283 und EP-A-351629 offenbaren.

[0060] Terpolymere, enthaltend Monomereinheiten, gewählt aus Maleinsäure, Acrylsäure, Polyasparaginsäure und Vinylalkohol, besonders solche mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5.000 bis 10.000, sind hierin auch geeignet.

[0061] Andere organische Bindemittel, welche hierin geeignet sind, schließen im Wesentlichen irgendwelche geladene und ungeladene Cellulosederivate wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Ethylhydroxyethylcellulose ein.

[0062] Andere geeignete Bindemittel schließen die  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Alkoholethoxylate, enthaltend 5–100 Mole Ethylenoxid pro Mol Alkohol, und mehr bevorzugt die primären  $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$ -Alkoholethoxylate, enthaltend 20–100 Mole Ethylenoxid pro Mol Alkohol, ein.

[0063] Andere bevorzugte Bindemittel schließen Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, die Polyvinylpyrrolidone mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12.000 bis 700.000 und die Polyethylenglykole (PEG) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 600 bis  $5 \times 10^6$ , vorzugsweise 1.000 bis 400.000, am meisten bevorzugt 1.000 bis 10.000, ein. Copolymere von Maleinanhydrid mit Ethylen, Methylvinylether oder Methacrylsäure, wobei das Maleinanhydrid mindestens 20 Molprozent des Polymeren ausmacht, sind weitere Beispiele für polymere Materialien, welche als Bindemittel nützlich sind. Diese polymeren Materialien können als solche oder in Kombination mit Lösungsmitteln wie Wasser, Propylenglykol und den oben erwähnten  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Alkoholethoxylaten, enthaltend 5–100 Mole Ethylenoxid pro Mol, verwendet werden. Weitere Beispiele für Bindemittel schließen die  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Mono- und -Diglyceroether und auch die  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Fettsäuren ein.

[0064] Andere Trägermaterialien, geeignet zur Verwendung bei der Herstellung der Kompositteilchen hierin, schließen zur Veranschaulichung und nicht zur Begrenzung Polyethylenglykole ("PEG") mit einem Molekulargewicht typischerweise im Bereich von etwa 1.400 bis etwa 35.000 (PEG-1.400 bis PEG-35.000) und vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 38°C bis etwa 77°C; Fettsäuren und/oder Fettamide, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 38°C bis etwa 77°C; Fettalkohole, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 38°C bis etwa 77°C; die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder gemischtem Ethylen/Propylenoxid und/oder solche Kondensationsprodukte von EO und/oder PO mit einem linearen oder verzweigt-kettigen Alkohol und vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 38°C bis etwa 77°C; und Mischungen der obigen Spezies ein. Paraffinwaxe, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 38°C bis etwa 77°C, können auch allein oder in Kombination mit den obigen Trägermaterialien verwendet werden.

[0065] Ebenfalls geeignet als Trägermaterialien sind Paraffinwaxe, welche im Bereich von etwa 38°C (100°F) bis etwa 43°C (110°F) schmelzen sollten, sowie  $\text{C}_{16}\text{-C}_{20}$ -Fettsäuren und ethoxylierte  $\text{C}_{16}\text{-C}_{20}$ -Alkohole. Mischungen geeigneter Trägermaterialien werden auch in Betracht gezogen.

[0066] Verschiedene andere Materialien können in dem Träger verwendet werden, einschließlich fein verteilte Cellulosefasern (vgl. US 4,106,991), Zucker, Stärken und dergleichen, gemäß den Wünschen des Formulierenden. Falls verwendet, umfassen solche andere Materialien typischerweise etwa 2 bis etwa 50 Gew.-% der Kompositteilchen hierin.

#### Sperrschicht

[0067] Die Sperrschicht des erfindungsgemäßen Kompositteilchens umfaßt eine wasserlösliche Carboxylatverbindung. Obwohl andere Bestandteile in der Sperrschicht eingeschlossen sein können, besteht die Sperr-

schicht vorwiegend aus wasserlöslichem Carboxylat. Die Sperrschicht schließt mindestens etwa 50% wasserlösliches Carboxylat ein, und umfaßt mehr bevorzugt mindestens 75% wasserlösliches Carboxylat. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung schließt der Ausdruck "wasserlösliche Carboxylatverbindung" Carboxylate, Dicarboxylate und Polycarboxylatanionen ein. Das wasserlösliche Carboxylat ist ein Salz eines auf Metall oder Stickstoff basierenden Kations. Bevorzugte Metalle schließen die Alkalimetalle wie Natrium ein. Bevorzugte Kationen auf Stickstoffbasis schließen Ammoniumverbindungen ein. Bevorzugte Carboxylatverbindungen schließen Citrate, Succinate und Maleate ein, wobei Citrate mehr bevorzugt werden und Natriumcitratdihydrat am meisten bevorzugt wird. Natürlich können Mischungen von Carboxylaten auch verwendet werden. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, daß die Sperrschichtverbindung und insbesondere das Natriumcitrat eine dichte Kristallstruktur um das Teilchen herum bildet, welche dann als eine Sperrschicht gegen einen oxidativen Abbau wirksam ist. Demgemäß wird durch die Verwendung der Sperrschicht ein hervorragendes Enzymteilchen vorgesehen. Die Sperrschicht wird in Anteilen von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% des Teilchens, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 40% und am meisten bevorzugt etwa 10 bis etwa 30%, verwendet.

#### Äußere Überzugsschicht

[0068] Eine äußere Überzugsschicht wird wahlweise, aber vorzugsweise, über der Sperrschicht aufgebracht. Die Überzugsschicht kann eine Reihe zusätzlicher Vorteile für das erfindungsgemäße Enzymteilchen vorsehen, einschließlich, aber nicht begrenzt auf, einen zusätzlichen Schutzgrad für den enzymhaltigen Kern, eine geringere Staubbildung, eine erhöhte Löslichkeit etc. Die Überzugsschicht muß nicht für die Stabilität des Enzyms in Abwesenheit der Sperrschicht sorgen, aber sie sollte in Gegenwart der Sperrschicht ausreichend reaktionsunfähig sein, um in Verbindung mit der Sperrschicht in der Verminderung eines oxidativen Angriffs wirksam zu sein. Die Überzugsschicht liegt typischerweise in Anteilen von etwa 0,1 bis etwa 60% und mehr bevorzugt etwa 1 bis etwa 30% vor.

[0069] Geeignete Materialien schließen wasserlösliche Polymere, Fettsäuren, Wachse, Tenside/Dispergiermittel und alkalische Materialien ein, welche sämtliche vorstehend als "Träger"-Materialien beschrieben wurden. Beispiele wasserlöslicher Polymere schließen, aber sind nicht begrenzt auf, Polyacrylsäuren, Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Stärken und am meisten bevorzugt Cellulosen wie Hydroxypropylmethylcellulose ein. Geeignete Tenside schließen nichtionische Tenside und Benetzungsmittel wie Neodol® von Shell Oil Co. und Triton® von Rohm und Haas ein. Geeignete Beispiele alkalischer Materialien schließen Silicate, Carbonate und Bicarbonate, besonders Alkalimetalle wie Natriumsilicat und Natriumcarbonat, ein. Zusätzlich kann die Überzugsschicht verschiedene "fließfähige" Mittel wie Tone und Zeolithe umfassen.

[0070] Schließlich kann die Überzugsschicht verschiedene Additive einschließen, einschließlich, aber nicht begrenzt auf, Weißmacher, Pigmente, Füllstoffe wie  $\text{CaCO}_3$  und Talkium, Weichmacher wie PEG und PVP oder andere Färbemittel wie  $\text{TiO}_2$ .

#### Stabilisierungsadditiv

[0071] Die erfindungsgemäßen Kompositteilchen können ein Stabilisierungsadditiv einschließen, um die Stabilität des Enzyms zu erhöhen; d. h. eine Oxidation zu verringern, den Geruch zu minimieren etc. Das Stabilisierungsadditiv kann zu jeder oder zu sämtlichen Schichten des Kompositteilchens, einschließlich des enzymhaltigen Kerns, der Sperrschicht und der äußeren Überzugsschicht, zugegeben werden. Das erfindungsgemäße Stabilisierungsadditiv kann in dem Teilchen in Anteilen von etwa 0,1 bis etwa 60 Gew.-% des Teilchens und mehr bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 25 Gew.-% des Teilchens und am meisten bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% des Teilchens vorliegen.

[0072] Der Begriff "Stabilisator", so wie hierin verwendet, schließt Antioxidantien, Komplexbildner, Radikalquencher, alkalische Bestandteile und Reduktionsmittel ein. Diese Mittel stellen einen angenehmen Geruch und eine hinreichende Enzymstabilität unter Langzeit-Lagerungsbedingungen für die Zusammensetzungen sicher.

[0073] Beispiele für Antioxidantien, die zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zugegeben werden können, schließen eine Mischung von Ascorbinsäure; Ascorbinpalmitat; Propylgallat, erhältlich von Eastman Chemical Products, Inc., unter den Handelsnamen Tenox® PG und Tenox® S-1; butyliertem Hydroxytoluol, erhältlich von UOP Process Division unter dem Handelsnamen Sustane® BHT; tertiärem Butylhydrochinon, Eastman Chemical Products, Inc., als Tenox TBHQ; natürlichen Tocopherolen, Eastman Chemical Products, Inc., als Tenox GT-1/GT-2; und butyliertem Hydroxyanisol, Eastman Chemical Products, Inc., als BHA, ein. Natürlich können irgendwelche der Bestandteile in diesen Mischungen, wie Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, BHT, BHQ und BHA, auch einzeln verwendet werden.

[0074] Beispiele für Reduktionsmittel schließen Natriumborhydrid, hypophosphorige Säure, Sulfate, Thiosulfate und Bisulfite, besonders die Alkalimetalle wie Natrium, und Mischungen hiervon ein.

[0075] Beispiele geeigneter Radikalquencher zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen die

von Ciba-Geigy erhältliche Tinuvin-Serie ein.

[0076] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete alkalische Materialien schließen Silicate, Carbonate und Bicarbonate, besonders die Alkalimetalle wie Natrium, ein. Komplexbildner können gewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Aminocarboxylaten, Aminophosphonaten, polyfunktionell-substituierten aromatischen Komplexbildnern und Mischungen hiervon, alle wie nachstehend definiert.

[0077] Als wahlweise Komplexbildner nützliche Aminocarboxylate schließen Ethylendiamintetraacetate, N-Hydroxyethylethylendiamintriacetate, Nitrilotriacetate, Ethylendiamintetrapropionate, Triethyltetraaminhexaacetate, Diethylentriaminpentaacetate und Ethanoldiglycine, Alkalimetall-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze hiervon sowie Mischungen hiervon ein.

[0078] Aminophosphonate sind zur Verwendung als Komplexbildner in den erfindungsgemäßen Teilchen auch geeignet, wenn zumindest geringe Anteile an Phosphor insgesamt in Detergenezusammensetzungen erlaubt sind, und schließen Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonate) wie DEQUEST ein. Vorzugsweise enthalten diese Aminophosphonate keine Alkyl- oder Alkenylgruppen mit mehr als etwa 6 Kohlenstoffatomen.

[0079] Polyfunktionell-substituierte aromatische Komplexbildner sind in den Zusammensetzungen hierin auch nützlich. Vgl. US-Patent 3,812,044, erteilt am 21. Mai 1974 an Connor et al. Bevorzugte Verbindungen dieses Typs in der Säureform sind Dihydroxydisulfobenzole wie 1,2-Dihydroxy-3,5-disulfobenzol.

[0080] Ein biologisch abbaubarer Komplexbildner, welcher zur Verwendung hierin verfügbar ist, ist Ethylendiamindisuccinat ("EDDS"), insbesondere das [S,S]-Isomer, wie in US-Patent 4,704,233, 3. November 1987, an Hartman und Perkins, beschrieben.

#### Wassegehalt des Teilchens

[0081] Die endgültigen Kompositteilchen sollten einen geringen Gehalt an freiem Wasser aufweisen, um die Stabilität der Kompositteilchen in dem Produkt zu fördern und deren Klebrigkeit zu minimieren. Die Kompositteilchen sollten vorzugsweise einen Gehalt an freiem Wasser von weniger als etwa 10%, vorzugsweise weniger als etwa 6%, mehr bevorzugt weniger als etwa 3% und am meisten bevorzugt weniger als 1% aufweisen. Überschüssiges freies Wasser kann durch übliche Trocknungsprozesse entfernt werden.

#### Detergenezusammensetzungen

[0082] Die Kompositteilchen hierin sind nützliche Komponenten von Detergenezusammensetzungen, besonders solchen, welche zur Verwendung in Geschirrspülverfahren ausgelegt sind, aber auch einschließlich Waschmittelzusammensetzungen. Solche Detergenezusammensetzungen können zusätzlich irgendwelche bekannte Detergenkomponenten enthalten, besonders solche, welche gewählt sind aus pH-Einstell- und Detergenbuilderkomponenten, anderen Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Silicaten, Dispergiermittelpolymeren, geringschäumenden nichtionischen Tensiden, anionischen Co-Tensiden, Enzymstabilisatoren, Schaumunterdrückern, Korrosionsinhibitoren, Füllstoffen, Hydrotropen und Parfümen.

[0083] Eine bevorzugte granuläre oder pulverförmige Detergenezusammensetzung umfaßt bezogen auf das Gewicht:

- (a) etwa 0,1 bis etwa 10% der Enzym-Kompositteilchen, wie oben beschrieben;
- (b) eine Bleichkomponente, umfassend etwa 0,01 bis etwa 8% (als verfügbarer Sauerstoff, "AvO") eines Persauerstoff Bleichmittels;
- (c) etwa 0,1 bis etwa 90% einer pH-Einstellkomponente, bestehend aus einem wasserlöslichen Salze, einem Builder oder einer Salz/Builder-Mischung, gewählt aus STPP, Natriumcarbonat, Natriumsesquicarbonat, Natriumcitrat, Citronensäure, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid und Mischungen hiervon;
- (d) etwa 3 bis etwa 20% Silicat (als SiO<sub>2</sub>);
- (e) 0 bis etwa 10% eines geringschäumenden nichtionischen Tensids, insbesondere andere als ein Aminoxid;
- (f) 0 bis etwa 10% eines Schaumunterdrückers;
- (g) 0 bis etwa 25% eines Dispergiermittelpolymeren.

[0084] Solche Zusammensetzungen werden typischerweise derart formuliert, daß sie bei der Verwendung einen Waschlösungs-pH von etwa 9,5 bis etwa 11,5 vorsehen.

#### Enzymstabilisierungssystem

[0085] Enzymhaltige Zusammensetzungen hierin können etwa 0,001 bis etwa 10 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,005 bis etwa 8 Gew.-%, am meisten bevorzugt etwa 0,01 bis etwa 6 Gew.-%, eines Enzymstabilisierungssystems umfassen. Das Enzymstabilisierungssystem kann irgendein Stabilisierungssystem sein, welches mit dem Waschenzym kompatibel ist. Ein solches System kann durch andere Formulierungswirkstoffe inhärent be-

reitgestellt werden oder separat zugegeben werden, z. B. durch den Formulierenden oder durch einen Hersteller von waschmittelfertigen Enzymen. Solche Stabilisierungssysteme können zum Beispiel ein Calciumion, Borsäure, Propylenglykol, kurzkettige Carbonsäuren, Boronsäuren und Mischungen hiervon umfassen und sind derart ausgelegt, daß sie verschiedene Stabilisierungsprobleme, abhängig von der Art und der physikalischen Form der Detergensezusammensetzung, ansprechen.

[0086] Ein Stabilisierungsansatz ist die Verwendung von wasserlöslichen Quellen für Calcium- und/oder Magnesiumionen in den fertigen Zusammensetzungen, welche solche Ionen für die Enzyme bereitstellen. Calciumionen sind im allgemeinen wirksamer als Magnesiumionen und werden hierin bevorzugt, falls nur ein Kationentyp verwendet wird. Typische Detergensezusammensetzungen, insbesondere Flüssigkeiten, umfassen etwa 1 bis etwa 30 Millimole, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 20 Millimole, mehr bevorzugt etwa 8 bis etwa 12 Millimole, Calciumionen pro Liter der fertigen Detergensezusammensetzung, obwohl in Abhängigkeit von Faktoren, einschließlich der Vielfalt, der Art und der Anteile der eingearbeiteten Enzyme, Variationen möglich sind. Vorzugsweise werden wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalze verwendet, einschließlich zum Beispiel Calciumchlorid, Calciumhydroxid, Calciumformiat, Calciummalat, Calciummaleat, Calciumhydroxid und Calciumacetat; allgemeiner können Calciumsulfat oder Magnesiumsalze, entsprechend zu den veranschaulichten Calciumsalzen, verwendet werden. Noch höhere Anteile an Calcium und/oder Magnesium können natürlich nützlich sein, zum Beispiel zur Förderung der Fettabtrennungswirkung bestimmter Tensidtypen.

[0087] Ein anderer Stabilisierungsansatz ist die Verwendung von Boratspezies. Vgl. Severson, US 4,537,706. Boratstabilisatoren können, falls verwendet, in Anteilen von bis zu 10% oder mehr der Zusammensetzung vorliegen, obwohl typischer Anteile von bis zu etwa 3 Gew.-% Borsäure oder anderen Boratverbindungen, wie Borax oder Orthoborat, zur Verwendung in flüssigen Reinigungsmitteln geeignet sind. Substituierte Borsäuren wie Phenylboronsäure, Butanboronsäure, p-Bromphenylboronsäure oder dergleichen können anstelle von Borsäure verwendet werden, und verringerte Anteile an Bor insgesamt in Detergensezusammensetzungen können trotz der Verwendung solcher substituierten Borderivate möglich sein.

[0088] Stabilisierungssysteme beispielhafter Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen können weiterhin 0 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 6 Gew.-%, Chlorbleichmittelfänger umfassen, die zugesetzt werden, um zu verhindern, daß Chlorbleichspezies, welche in vielen Wasserversorgungen vorhanden sind, die Enzyme angreifen und inaktivieren, insbesondere unter alkalischen Bedingungen. Obwohl die Chloranteile in Wasser klein sein können, typischerweise im Bereich von etwa 0,5 ppm bis etwa 1,75 ppm, kann das verfügbare Chlor in dem Wassergesamtvolumen, das mit dem Enzym in Kontakt kommt, zum Beispiel während des Geschirrspülens, relativ groß sein; demgemäß ist die Enzymstabilität gegenüber Chlor bei der Anwendung zuweilen problematisch. Da Perborat oder Percarbonat, welche die Fähigkeit besitzen, mit dem Chlorbleichmittel zu reagieren, in bestimmten der vorliegenden Zusammensetzungen in Mengen vorliegen können, welche separat von dem Stabilisierungssystem ausreichend sind, kann die Verwendung von zusätzlichen Stabilisatoren gegen Chlor meistens nicht erforderlich sein, obwohl bessere Ergebnisse aus ihre Verwendung resultieren können. Geeignete Chlorfängeranionen sind allgemein bekannt und leicht erhältlich, und können, falls verwendet, Ammoniumkationen enthaltende Salze mit Sulfat, Bisulfit, Thiosulfit, Thiosulfat, Iodid etc. sein. Antioxidantien wie Carbamat, Ascorbat etc.; organische Amine wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder ein Alkalimetallsalz hiervon; Monoethanolamin (MEA); und Mischungen hiervon können ebenfalls verwendet werden. Gleichfalls können besondere Enzyminhibierungssysteme eingeschlossen sein, so daß verschiedene Enzyme eine maximale Kompatibilität besitzen. Andere herkömmliche Radikalfänger wie Bisulfat, Nitrat, Chlorid, Quellen für Wasserstoffperoxid wie Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat sowie Phosphat, kondensiertes Phosphat, Acetat, Benzoat, Citrat, Formiat, Lactat, Malat, Tartrat, Salicylat etc., und Mischungen hiervon können gegebenenfalls verwendet werden. Da die Chlorfängerfunktion durch Bestandteile übernommen werden kann, die separat unter besser bekannten Funktionen aufgeführt sind (z. B. Wasserstoffperoxidquellen), ist es im allgemeinen nicht unbedingt erforderlich, einen separaten Chlorfänger zuzugeben, es sei denn, daß keine Verbindung, welche in dem gewünschten Ausmaß wirksam ist, in einer enzymhaltigen Ausführungsform der Erfindung vorhanden ist; auch dann wird der Fänger nur wegen optimalen Ergebnissen zugegeben. Außerdem wird der Formulierende das normale Fachwissen eines Chemikers einsetzen, um die Verwendung von irgendeinem Enzymfänger oder -stabilisator zu vermeiden, welcher bei der Formulierung mit anderen reaktiven Bestandteilen, falls verwendet, überwiegend inkompatibel ist. Im Hinblick auf die Verwendung von Ammoniumsalzen können solche Salze einfach mit der Detergensezusammensetzung vermischt werden, aber neigen dazu, während der Lagerung Wasser zu adsorbieren und/oder Ammoniak freizusetzen. Demgemäß werden solche Materialien, falls vorhanden, wünschenswerterweise in einem Teilchen, wie das in US 4,652,392, Baginski et al., beschriebene, geschützt.

#### Detergensealze

[0089] Die vorliegende Erfindung kann einen geeigneten Builder oder ein Detergensealz einschließen. Der Anteil an dem Detergensealz/Builder kann abhängig vom Verwendungszweck der Zusammensetzung und ih-

rer gewünschten physikalischen Form sehr variieren. Falls vorhanden, umfassen die Zusammensetzungen typischerweise mindestens etwa 1% Builder und typischer etwa 10 bis etwa 80%, noch typischer etwa 15 bis etwa 50%, bezogen auf das Gewicht, des Builders. Geringere oder höhere Anteile sollen jedoch nicht ausgeschlossen werden.

[0090] Anorganische oder P-haltige Detergenssalze schließen; aber sind nicht begrenzt auf, die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (veranschaulicht durch die Tripolyphosphate, Pyrophosphate und die glasartigen, polymeren Metaphosphate), Phosphonaten, Phytinsäure, Silicaten, Carbonaten (einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonaten), Sulfaten und Aluminosilicaten ein. Jedoch sind Nicht-Phosphatsalze in einigen Gegenden erforderlich. Bedeutsam ist, daß die Zusammensetzungen hierin überraschend gut wirksam sind, selbst in Gegenwart der sogenannten "schwachen" Builder (im Vergleich zu Phosphaten) wie Citrat oder in der sogenannten "unzureichend eingestellten" Situation, die mit Zeolith- oder Schichtsilicat-Buildern eintreten kann.

[0091] Beispiele für Silicat-Builder sind die Alkalimetallsilicate, besonders solche mit einem  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis im Bereich von 1,6 : 1 bis 3,2 : 1; und Schichtsilicate, wie die Natriumschichtsilicate, welche in US-Patent 4,664,839, erteilt am 12. Mai 1987 an Rieck H. P., beschrieben sind. NaSKS-6 ist das Warenzeichen für ein kristallines Schichtsilicat, welches durch Hoechst vertrieben wird (hierin gewöhnlich als "SKS-6" abgekürzt). Anders als Zeolith-Builder enthält der NaSKS-6-Silicatbuilder kein Aluminium. NaSKS-6 weist die morphologische  $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ -Form eines Schichtsilicats auf. Es kann durch Verfahren hergestellt werden, wie die in der Deutschen DE-A-3,417,649 und DE-A-3,742,043 beschriebenen. SKS-6 ist ein besonders bevorzugtes Schichtsilicat zur Verwendung hierin, aber andere solche Schichtsilicate, wie solche mit der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , worin M Natrium oder Wasserstoff ist, x eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise 2, ist, und y eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0, ist, können hierin verwendet werden. Verschiedene andere Schichtsilicate von Hoechst schließen NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als alpha-, beta- und gamma-Formen ein. Wie oben angemerkt, wird das  $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$  (die NaSKS-6-Form) zur Verwendung hierin am meisten bevorzugt. Andere Silicate können auch nützlich sein, wie zum Beispiel Magnesiumsilicat, das als ein Verfestigungsmittel in granulären Formulierungen, als ein Stabilisierungsmittel für Sauerstoffbleichmittel und als eine Komponente für Schaumkontrollsysteme wirksam sein kann.

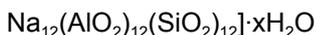
[0092] Beispiele für Carbonatsalze als Builder sind die Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate, wie in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 2,321,001, veröffentlicht am 15. November 1973, offenbart.

[0093] Aluminosilicat-Builder können zu der vorliegenden Erfindung auch als ein Detergenssalz zugegeben werden. Aluminosilicat-Builder sind in den meisten der gegenwärtig auf dem Markt befindlichen granulären Universal-detergenszusammensetzungen von großer Bedeutung. Aluminosilicat-Builder schließen solche mit der empirischen Formel ein:



worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 sind; das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegt; und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 ist.

[0094] Nützliche Aluminosilicat-Ionenaustauschermaterialien sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilicate können eine kristalline oder amorphe Struktur aufweisen und können natürlich vorkommende Aluminosilicate sein oder synthetisch abgeleitet werden. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminosilicat-Ionenaustauschermaterialien ist in US-Patent 3,985,669, Krummel et al., erteilt am 12. Oktober 1976, offenbart. Bevorzugte synthetische, kristalline Aluminosilicat-Ionenaustauschermaterialien, welche hierin nützlich sind, sind unter den Bezeichnungen Zeolith A, Zeolith P(B), Zeolith MAP und Zeolith X erhältlich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das kristalline Aluminosilicat-Ionenaustauschermaterial die Formel:



worin x etwa 20 bis etwa 30, insbesondere etwa 27, ist. Dieses Material ist als Zeolith A bekannt. Dehydratisierte Zeolithe ( $x = 0-10$ ) können hierin auch verwendet werden. Vorzugsweise weist das Aluminosilicat eine Teilchengröße von etwa 0,1-10 Mikron im Durchmesser auf.

[0095] Organische Detergensbuilder, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, schließen, aber sind nicht begrenzt auf, eine große Vielzahl von Polycarboxylatverbindungen ein. So wie hierin verwendet, verweist "Polycarboxylat" auf Verbindungen mit einer Vielzahl von Carboxylatgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Carboxylatgruppen. Polycarboxylat-Builder können im allgemeinen zu der Zusammensetzung in der Säureform zugegeben werden, aber können auch in Form eines neutralisierten Salzes zugesetzt werden. Bei der Verwendung in der Salzform werden Alkalimetalle, wie Natrium, Kalium und Lithium, oder Alkanolammoniumsalze bevorzugt.

[0096] Die Polycarboxylat-Builder schließen eine Vielzahl von Kategorien an nützlichen Materialien ein. Eine wichtige Kategorie von Polycarboxylat-Buildern umfaßt die Etherpolycarboxylate, einschließlich Oxydisucci-

nat, wie bei Berg, US-Patent 3,128,287, erteilt am 7. April 1964, und Lamberti et al., US-Patent 3,635,830, erteilt am 18. Januar 1972, offenbart. Vgl. auch die "TMS/TDS"-Builder von US-Patent 4,663,071, erteilt an Bush et al. am 5. Mai 1987. Geeignete Etherpolycarboxylate schließen auch cyclische Verbindungen, besonders alicyclische Verbindungen, ein; wie die in den US-Patenten 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874; und 4,102,903 beschriebenen.

[0097] Andere nützliche Detergensbuilder schließen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die verschiedenen Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarboxylate wie Mellitsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure und lösliche Salze hiervon ein.

[0098] Citrat-Builder, z. B. Citronensäure und lösliche Salze hiervon (besonders das Natriumsalz), sind Polycarboxylat-Builder von großer Wichtigkeit. Oxydisuccinate sind in solchen Zusammensetzungen und Kombinationen auch besonders nützlich.

[0099] Ebenfalls geeignet in den erfindungsgemäßen Detergenszusammensetzungen sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, welche in US-Patent 4,566,984, Bush, erteilt am 28. Januar 1986, offenbart sind. Nützliche Bernsteinsäure-Builder schließen die C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl- und -Alkenylbernsteinsäuren und Salze hiervon ein. Eine besonders bevorzugte Verbindung dieses Typs ist Dodecenylnbernsteinsäure. Spezifische Beispiele für Succinat-Builder schließen Laurylsuccinat, Myristylsuccinat, Palmitylsuccinat, 2-Dodecenylnsuccinat (bevorzugt), 2-Pentadecenylnsuccinat und dergleichen ein. Laurylsuccinate sind die bevorzugten Builder dieser Gruppe und sind in der Europäischen Patentanmeldung 86200690.5/0,200,263, veröffentlicht am 5. November 1986, beschrieben.

[0100] Andere geeignete Polycarboxylate sind in US-Patent 4,144,226, Crutchfield et al., erteilt am 13. März 1979, und in US-Patent 3,308,067, Diehl, erteilt am 7. März 1967, offenbart. Vgl. auch Diehl, US-Patent 3,723,322.

[0101] Fettsäuren, z. B. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren, können auch in die Zusammensetzungen allein oder in Kombination mit den oben erwähnten Buildern, insbesondere den Citrat- und/oder Succinat-Buildern, eingebracht werden, um eine zusätzliche Builderaktivität vorzusehen. Eine derartige Verwendung von Fettsäuren hat im allgemeinen eine Verringerung der Schaumbildung zur Folge, was durch den Formulierenden berücksichtigt werden sollte.

## Tenside

[0102] Waschtenside, die in den vollständig zubereiteten Detergenszusammensetzungen eingeschlossen sind, welche durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt werden, umfassen mindestens 0,01%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 50%, bezogen auf das Gewicht der Detergenszusammensetzung, abhängig von den verwendeten einzelnen Tensiden und den gewünschten Wirkungen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Waschtensid etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0103] Das Waschtensid kann nichtionisch, anionisch, ampholytisch, zwitterionisch oder kationisch sein. Mischungen dieser Tenside können auch verwendet werden. Bevorzugte Detergenszusammensetzungen umfassen anionische Waschtenside oder Mischungen anionischer Tenside mit anderen Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden.

[0104] Nichtbegrenzende Beispiele für hierin nützliche Tenside schließen die herkömmlichen C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate und die primären, sekundären und statistischen Alkylsulfate, die C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylalkoxysulfate, die C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglycoside und deren korrespondierenden sulfatierten Polyglycoside, alpha-sulfonierte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureester, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- und -Alkylphenolalkoxylate (insbesondere Ethoxylate und gemischtes Ethoxy/Propoxy), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Betaine und Sulfobetaine ("Sultaine"), C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Aminoxide und dergleichen ein. Andere herkömmliche, nützliche Tenside sind in Standardtexten aufgeführt.

[0105] Besonders bevorzugte Tenside in den bevorzugten Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen ("Automatic Dishwashing Compositions", ADD) der vorliegenden Erfindung sind geringschäumende nichtionische Tenside ("Low Foaming Nonionic Surfactants", LFNI). Das LFNI kann in Mengen von 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 0,25 bis etwa 4 Gew.-% vorliegen. LFNIs werden wegen der verbesserten Wasserabscheidewirkung (insbesondere von Glas), welche sie dem ADD-Produkt verleihen, besonders häufig in ADDs verwendet. Sie umfassen auch Nichtsilicon-, Nichtphosphat-Polymermaterialien, nachstehend weiter veranschaulicht, von denen bekannt ist, daß sie Nahrungsmittelverschmutzungen entschäumen, welche beim maschinellen Geschirrspülen vorkommen.

[0106] Bevorzugte LFNIs schließen nichtionische alkoxylierte Tenside, insbesondere Ethoxylate, abgeleitet aus primären Alkoholen, und Mischungen hiervon mit komplizierteren Tensiden, wie den reversen Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Blockpolymeren, ein. Es ist gut bekannt, daß die Tenside vom PO/EO/PO-Polymer Typ eine schaumunterdrückende oder entschäumende Wirkung, insbesondere im

Hinblick auf übliche Nahrungsmittelschmutzbestandteile wie Ei, besitzen.

[0107] Die Erfindung umfaßt bevorzugte Ausführungsformen, worin ein LFNI vorhanden ist und wobei diese Komponente bei etwa 95°F (35°C) fest ist und mehr bevorzugt bei etwa 77°F (25°C) fest ist. Zur Erleichterung der Herstellung besitzt ein bevorzugtes LFNI einen Schmelzpunkt zwischen etwa 77°F (25°C) und etwa 140°F (60°C), mehr bevorzugt zwischen etwa 80°F (26,6°C) und 110°F (43,3°C).

[0108] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das LFNI ein ethoxyliertes Tensid, abgeleitet aus der Umsetzung eines Monohydroxyalkohols oder Alkylphenols, enthaltend etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatome, mit etwa 6 bis etwa 15 Molen Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Alkylphenol auf einer Durchschnittsbasis.

[0109] Ein besonders bevorzugtes LFNI ist abgeleitet aus einem geradkettigen Fettalkohol, enthaltend etwa 16 bis etwa 20 Kohlenstoffatome (C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol, welcher mit durchschnittlich etwa 6 bis etwa 15 Molen, vorzugsweise etwa 7 bis etwa 12 Molen und am meisten bevorzugt etwa 7 bis etwa 9 Molen Ethylenoxid pro Mol Alkohol kondensiert ist. Vorzugsweise weist das derart abgeleitete ethoxylierte nichtionische Tensid eine enge Ethoxylatverteilung im Vergleich zum Durchschnitt auf.

[0110] Das LFNI kann wahlweise Propylenoxid in einer Menge von bis zu etwa 15 Gew.-% enthalten. Andere bevorzugte LFNI-Tenside können durch die in US-Patent 4,223,163, erteilt am 16. September 1980, Builloy, hierin unter Bezugnahme eingeschlossen, beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0111] Hierin besonders bevorzugte ADDs, worin das LFNI vorhanden ist, verwenden einen ethoxylierten Monohydroxyalkohol oder ein ethoxyliertes Alkylphenol und umfassen zusätzlich eine Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindung; wobei die ethoxylierte Monohydroxyalkohol- oder Alkylphenolfraction des LFNI's etwa 20 bis etwa 100%, vorzugsweise etwa 30 bis etwa 70%, des gesamten LFNI's umfaßt.

[0112] Geeignete Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindungen, die die oben beschriebenen Anforderungen erfüllen, schließen solche auf der Basis von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan und Ethylendiamin als reaktive Wasserstoff-Initiatorverbindung ein. Polymere Verbindungen, welche durch eine aufeinanderfolgende Ethoxylierung und Propoxylierung von Initiatorverbindungen mit einem einzigen reaktiven Wasserstoffatom, wie aliphatische C<sub>12-18</sub>-Alkohole, hergestellt werden, sehen im allgemeinen keine zufriedenstellende Schaumkontrolle in den vorliegenden ADDs vor. Bestimmte der Blockpolymer-Tensidverbindungen, bezeichnet als PLURONIC® und TETRONIC® von der BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, sind in erfindungsgemäßen ADD-Zusammensetzungen geeignet.

[0113] Ein besonders bevorzugtes LFNI enthält etwa 40 bis etwa 70% einer Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymermischung, umfassend etwa 75%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, eines reversen Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, enthaltend 17 Mole Ethylenoxid und 44 Mole Propylenoxid; und etwa 25%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, eines Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 99 Mole Propylenoxid und 24 Mole Ethylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0114] Zur Verwendung als LFNI in den ADD-Zusammensetzungen geeignet sind solche LFNIs, welche relativ niedrige Trübungspunkte und ein hohes hydrophil-lipophiles Gleichgewicht (HLB) aufweisen. Die Trübungspunkte von 1%-igen Lösungen in Wasser liegen für eine optimale Schaumkontrolle über den gesamten Bereich von Wassertemperaturen typischerweise unterhalb von etwa 32°C und vorzugsweise darunter, z. B. bei 0°C.

[0115] LFNIs, welche auch verwendet werden können, schließen die nichtionischen POLY-TERGENT® SLF-18-Tenside von Olin Corp. und irgendein bioabbaubares LFNI mit den oben besprochenen Schmelzpunktigenschaften ein.

[0116] Diese und andere nichtionische Tenside sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und sind in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Bd. 22, S. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", hierin unter Bezugnahme eingeschlossen, ausführlicher beschrieben.

[0117] Bevorzugt werden ADD-Zusammensetzungen, umfassend Tensidmischungen, worin die Schaumbildung (ohne irgendein Silicon-Schaumkontrollmittel) weniger als 2 inches, vorzugsweise weniger als 1 Inch, bestimmt gemäß der nachstehenden Offenbarung, beträgt.

[0118] Die für diese Messungen nützlichen Gerätschaften sind: ein Whirlpool-Geschirrspüler (Modell 900), ausgestattet mit einer durchsichtigen Plexiglastür, einem IBM-Computer-Datensammelsystem mit Labview- und Excel-Software, einem kapazitiven Sensor (Newark Corp. - Modell 95F5203) unter Verwendung eines SC-XI-Interface und einem Kunststoffmeßstab.

[0119] Die Daten werden wie folgt gesammelt. Der kapazitive Sensor ist am unteren Rahmen des Geschirrspülers auf einer Metallauflage befestigt. Der Sensor ist nach unten in Richtung des rotierenden Geschirrspülmaschinenarms auf den Boden der Maschine gerichtet (Abstand etwa 2 cm von dem rotierenden Arm). Jeder Durchgang des rotierenden Arms wird durch den kapazitiven Sensor gemessen und aufgezeichnet. Die durch den Computer aufgezeichneten Impulse werden in Umdrehungen pro Minute (UpM) des unteren Arms durch Zählen der Impulse über ein Intervall von 30 Sekunden umgewandelt. Die Geschwindigkeit der Armdrehung ist direkt proportional zu der Schaummenge in der Maschine und in der Geschirrspülmaschinenpumpe (d. h., je mehr Schaum erzeugt wird, desto langsamer ist die Armdrehung).

[0120] Der Kunststoffmeßstab ist am unteren Rahmen des Geschirrspülers befestigt und reicht bis zum Bo-

den der Maschine. Am Ende des Spülgangs wird die Höhe des Schaumes unter Verwendung des Kunststoffmeßstabes gemessen (abgelesen durch die durchsichtige Tür) und als Schaumhöhe aufgezeichnet.

[0121] Das folgende Verfahren wird zur Beurteilung von ADD-Zusammensetzungen hinsichtlich der Schaumerzeugung sowie zur Bewertung von nichtionischen Tensiden hinsichtlich ihrer Nützlichkeit befolgt. (Zur getrennten Beurteilung eines nichtionischen Tensids wird eine ADD-Basisformel, wie Cascade-Pulver, zusammen mit den nichtionischen Tensiden verwendet, die separat in Glasfläschchen zu der Geschirrspülmaschine zugegeben werden.)

[0122] Zuerst wird die Maschine mit Wasser gefüllt (das Wasser wird auf die geeignete Temperatur und Härte eingestellt) und mit einem Klarspülgang wieder in Gang gesetzt. Der UpM-Wert wird während des Zyklus (etwa 2 Minuten) überwacht, ohne daß ein ADD-Produkt (oder Tensid) zugegeben wird (eine Qualitätskontrollüberprüfung, um sicherzustellen, daß die Maschine richtig funktioniert). Wenn die Maschine beginnt, Wasser für den Spülgang einzulassen, wird das Wasser wieder hinsichtlich der Temperatur und Härte eingestellt, und dann wird das ADD-Produkt auf den Boden der Maschine gegeben (im Fall von separat beurteilten Tensiden wird zuerst die ADD-Basisformel auf den Boden der Maschine gegeben, dann werden die Tenside zugesetzt, indem die Glasfläschchen, welche die Tenside enthalten, umgekehrt auf das obere Gestell der Maschine gestellt werden). Der UpM-Wert wird dann während des Spülgangs überwacht. Am Ende des Spülgangs wird die Schaumhöhe unter Verwendung des Kunststoffmeßstabes aufgezeichnet. Die Maschine wird wieder mit Wasser gefüllt (das Wasser wird auf die geeignete Temperatur und Härte eingestellt) und durchläuft einen weiteren Klarspülgang. Der UpM-Wert wird während dieses Zyklus überwacht.

[0123] Ein UpM-Mittelwert wird für den ersten Klarspülgang, den Hauptspülgang und den letzten Klarspülgang berechnet. Die %UpM-Effizienz wird dann durch Dividieren des UpM-Mittelwerts für die Testtenside durch den UpM-Mittelwert für das Kontrollsystem (ADD-Basisformulierung, ohne das nichtionische Tensid) berechnet. Die UpM-Effizienz und die Schaumhöhenmessungen werden verwendet, um das Gesamtschaumprofil des Tensids bemessen.

#### Bleichmittel

[0124] Wasserstoffperoxidquellen sind in der hierin eingeschlossenen Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Auflage (1992, John Wiley & Sons), Bd. 4, S. 271–300, "Bleaching Agents (Übersicht)", ausführlich beschrieben und schließen die verschiedenen Formen von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, einschließlich verschiedene beschichtete und modifizierte Formen, ein. Eine "wirksame Menge" einer Quelle für Wasserstoffperoxid ist irgendeine Menge, welche in der Lage ist, die Fleckentfernung (insbesondere von Teeflecken) aus verschmutztem Geschirr meßbar zu verbessern, verglichen mit einer Zusammensetzung, welche frei an einer Wasserstoffperoxidquelle ist, wenn das verschmutzte Geschirr durch den Verbraucher in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Gegenwart von Alkali gewaschen wird.

[0125] Allgemeiner ist eine Quelle für Wasserstoffperoxid hierin irgendeine geeignete Verbindung oder Mischung, welche unter Verbraucher-Anwendungsbedingungen eine wirksame Menge an Wasserstoffperoxid vorsieht. Die Anteile können sehr variieren und liegen üblicherweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 70%, typischer etwa 0,5 bis etwa 30%, bezogen auf das Gewicht der ADD-Zusammensetzungen hierin.

[0126] Die bevorzugte Quelle für Wasserstoffperoxid, welche hierin verwendet wird, ist irgendeine geeignete Quelle, einschließlich Wasserstoffperoxid selbst. Zum Beispiel kann Perborat, z. B. Natriumperborat (jedes Hydrat, aber vorzugsweise das Mono- oder Tetrahydrat), Natriumcarbonatperoxyhydrat oder äquivalente Percarbonatsalze, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat oder Natriumperoxid hierin verwendet werden. Ebenfalls nützlich sind Quellen für Aktivsauerstoff, wie ein Persulfatbleichmittel (z. B. OXONE, hergestellt durch DuPont). Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat werden besonders bevorzugt. Mischungen aus irgendwelchen geeigneten Wasserstoffperoxidquellen können auch verwendet werden.

[0127] Ein bevorzugtes Percarbonatbleichmittel umfaßt trockene Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von etwa 500 Mikrometer bis etwa 1.000 Mikrometer, wobei nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der Teilchen kleiner als etwa 200 Mikrometer sind und nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der Teilchen größer als etwa 1.250 Mikrometer sind. Wahlweise kann das Percarbonat mit einem Silicat, Borat oder wasserlöslichen Tensiden beschichtet sein. Percarbonat ist von verschiedenen Bezugsquellen wie FMC, Solvay und Tokai Denka erhältlich.

[0128] Obwohl für erfindungsgemäße ADD-Zusammensetzungen, die Waschenzyme umfassen, nicht bevorzugt, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bleichmittel auch ein Bleichmaterial vom Chlortyp umfassen. Solche Mittel sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und schließen zum Beispiel Natriumdichlorisocyanurat ("NaDCC") ein.

[0129] Während wirksame ADD-Zusammensetzungen hierin nur das nichtionische Tensid und den Builder umfassen können, umfassen vollständig zubereitete ADD-Zusammensetzungen auch typischerweise andere Reinigungsmittelzusatzmaterialien zum maschinellen Geschirrspülen, um die Leistungsfähigkeit zu verbessern oder zu modifizieren. Diese Materialien werden ausgewählt, wie es für die erforderlichen Eigenschaften

einer Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen geeignet ist. Zum Beispiel, falls eine geringe Flecken- und Filmbildung erwünscht ist, weisen bevorzugte Zusammensetzungen Flecken- und Filmbildungsgrade von 3 oder weniger, vorzugsweise weniger als 2 und am meisten bevorzugt weniger als 1 auf, gemessen durch den Standardtest der American Society for Testing and Materials ("ASTM") D3556-85 (wieder zugelassen 1989), "Standard Test Method for Deposition on Glasware During Mechanical Dishwashing".

## (a) Bleichaktivatoren

[0130] Die Persauerstoff-Bleichkomponente in der Zusammensetzung kann mit einem Aktivator (Persäure-Vorläufer) formuliert werden. Der Aktivator liegt in Anteilen von etwa 0,01 bis 15 etwa Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 1 bis etwa 8 Gew.-%, der Zusammensetzung vor. Bevorzugte Aktivatoren sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetraacetylenhendiämin (TAED), Benzoylcaprolactam (BzCL), 4-Nitrobenzoylcaprolactam, 3-Chlorbenzoylcaprolactam, Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoyloxybenzolsulfonat (C<sub>10</sub>-OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzolsulfonat (C<sub>8</sub>-OBS), perhydrolysierbaren Estern und Mischungen hiervon, am meisten bevorzugt Benzoylcaprolactam und Benzoylvalerolactam. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren im pH-Bereich von etwa 8 bis etwa 9,5 sind solche, welche derart gewählt werden, daß sie eine OBS- oder VL-Abgangsgruppe besitzen.

[0131] Bevorzugte Bleichaktivatoren sind solche, welche beschrieben sind in US-Patent 5,130,045, Mitchell et al., und 4,412,934, Chung et al., und den gleichzeitig abhängigen Patentanmeldungen WO 94/28103, WO 94/28192, WO 94/27970 und WO 94/28104 sowie der gleichzeitig abhängigen Anmeldung an Burns M., Willey A. D., Hartshorn R. T. und Ghosh C. K., betitelt "Bleaching Compounds Comprising Peroxyacid Activators Used With Enzymes", WO 94/28106 (P & G Case 4890R), welche alle unter Bezugnahme hierin eingeschlossen sind.

[0132] Das Molverhältnis von Persauerstoff-Bleichverbindung (als AvO) zu dem Bleichaktivator in der vorliegenden Erfindung reicht im allgemeinen von mindestens 1 : 1, vorzugsweise etwa 20 : 1 bis etwa 1 : 1, mehr bevorzugt etwa 10 : 1 bis etwa 3 : 1.

[0133] Quaternäre, substituierte Bleichaktivatoren können auch eingeschlossen werden. Die vorliegenden Detergenzzusammensetzungen umfassen vorzugsweise einen quaternären, substituierten Bleichaktivator (QSBA) oder eine quaternäre, substituierte Persäure (QSP); mehr bevorzugt das erstere. Bevorzugte QSBA-Strukturen sind ferner in der gleichzeitig abhängigen US 5,686,015, US 5,460,747, US 5,548,888 und US 5,578,136, eingereicht am 31. August 1994, hierin unter Bezugnahme eingeschlossen, beschrieben.

## (b) Organische Peroxide insbesondere Diacylperoxide

[0134] Diese sind bei Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 17, John Wiley and Sons, 1982; auf den Seiten 27–90 und insbesondere auf den Seiten 63–72, sämtliche unter Bezugnahme hierin eingeschlossen, ausführlich veranschaulicht. Falls ein Diacylperoxid verwendet wird, ist es vorzugsweise eines, welches einen minimalen ungünstigen Einfluß auf die Flecken/Filmbildung ausübt.

## (c) Metallhaltige Bleichkatalysatoren

[0135] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verfahren verwenden metallhaltige Bleichkatalysatoren, welche zur Verwendung in ADD-Zusammensetzungen wirksam sind. Bevorzugt werden mangan- und kobalthaltige Bleichkatalysatoren.

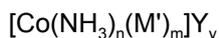
[0136] Ein metallhaltiger Bleichkatalysator-Typ ist ein Katalysatorsystem, umfassend ein Übergangsmetallkation mit einer definierten bleichkatalytischen Aktivität, wie Kupfer-, Eisen-, Titanium-, Ruthenium-, Wolfram-, Molybdän- oder Mangankationen, ein zusätzliches Metallkation mit einer geringen oder ohne einer bleichkatalytischen Aktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen, und einen Sequestranten mit definierten Stabilitätskonstanten für die katalytischen und zusätzlichen Metallkationen, vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und wasserlösliche Salze hiervon. Solche Katalysatoren sind in US-Pat. 4,430,243 offenbart.

[0137] Andere Bleichkatalysator-Typen schließen die auf Mangan basierenden Komplexe ein, welche in US-Pat. 5,246,621 und US-Pat. 5,244,594 offenbart sind. Bevorzugte Beispiele für diese Katalysatoren schließen  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{PF}_6)_2$  ("MnTACN"),  $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-Triazacyclononan})_4(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_3$  und Mischungen hiervon ein. Vgl. auch Europäische Patentanmeldung mit Veröffentlichungsnummer 549,272. Andere Liganden, welche zur Verwendung hierin geeignet sind, schließen 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclodecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan und Mischungen hiervon ein.

[0138] Die in Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen und in konzentrierten, pulverförmigen Detergenzzusammensetzungen nützlichen Bleichkatalysatoren können auch derart gewählt werden, wie es für die vorliegende Erfindung geeignet sind. Für Beispiele geeigneter Bleichkatalysatoren vgl. US-Patent 4,246,612 und US-Patent 5,227,084.

[0139] Andere Bleichkatalysatoren sind zum Beispiel in der Europäischen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 408,131 (Kobaltkomplex-Katalysatoren), den Europäischen Patentanmeldungen mit den Veröffentlichungsnummern 384,503 und 306,089 (Metalloporphyrin-Katalysatoren), US 4,728,455 (Mangan/mehrzähliger Ligand-Katalysator), US 4,711,748 und der Europäischen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 224,952 (absorbiertes Mangan auf einem Aluminosilicat-Katalysator), US 4,601,845 (Aluminosilicat-Träger mit Mangan- und Zink- oder Magnesiumsalz), US 4,626,373 (Mangan/Ligand-Katalysator), US 4,119,557 (Eisen(III)-Komplex-Katalysator), der Deutschen Patentbeschreibung 2,054,019 (Kobaltchelatl-Katalysator), dem Kanadischen Patent 866,191 (Übergangsmetall-enthaltende Salze), US 4,430,243 (Chelatoren mit Mangankationen und nicht-katalytischen Metallkationen) und US 4,728,455 (Manganguconat-Katalysatoren) beschrieben.

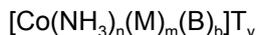
[0140] Bevorzugt werden Kobaltkatalysatoren mit der Formel:



worin n eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist (vorzugsweise 4 oder 5; am meisten bevorzugt 5); M' eine labile Koordinationseinheit ist, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom, Hydroxid, Wasser und (wenn m größer als 1 ist) Kombinationen hiervon; m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist (vorzugsweise 1 oder 2; am meisten bevorzugt 1); m + n = 6 ist; und Y ein geeignet ausgewähltes Gegenanion ist, welches in einer Anzahl von y vorhanden ist, wobei y eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist (vorzugsweise 2 bis 3; am meisten bevorzugt 2, wenn Y ein -1-geladenes Anion ist), um ein in der Ladung ausgeglichenes Salz zu erhalten.

[0141] Die hierin nützlichen bevorzugten Kobaltkatalysatoren dieses Typs sind Kobaltpentaaminchloridsalze der Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]Y_y$  und insbesondere  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

[0142] Mehr bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, welche Kobalt(III)-Bleichkatalysatoren der Formel verwenden:



worin Kobalt in der +3-Oxidationsstufe vorliegt; n 4 oder 5 ist (vorzugsweise 5); M einen oder mehrere Liganden darstellt, die an dem Kobalt über eine Stelle koordiniert sind; m 0, 1 oder 2 ist (vorzugsweise 1); B ein Ligand ist, der an das Kobalt über zwei Stellen koordiniert ist; b 0 oder 1 ist (vorzugsweise 0), und wenn b = 0, dann m + n = 6, und wenn b = 1, dann m = 0 und n = 0; und T ein oder mehrere geeignet ausgewählte Gegenanionen ist, welche in einer Anzahl von y vorliegen, wobei y eine ganze Zahl ist, um ein in der Ladung ausgeglichenes Salz zu erhalten (vorzugsweise ist y 1 bis 3; am meisten bevorzugt 2, wenn T ein -1-geladenes Anion ist); und wobei weiterhin der Katalysator eine Basenhydrolysegeschwindigkeitskonstante von weniger als  $0,23 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) besitzt.

[0143] Bevorzugte T sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlorid, Iodid,  $\text{I}_3^-$ , Formiat, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Citrat, Acetat, Carbonat, Bromid,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{Ph})_4^-$ , Phosphat, Phosphat, Silicat, Tosylat, Methansulfonat und Kombinationen hiervon. Wahlweise kann T protoniert sein, falls mehr als eine anionische Gruppe in T vorhanden ist, z. B.  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_4^-$  etc. Weiterhin kann T gewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus ungewöhnlichen anorganischen Anionen, wie anionische Tenside (z. B. lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), Alkylsulfate (AS), Alkylethoxysulfonate (AES) etc.) und/oder anionische Polymere (z. B. Polyacrylate, Polymethacrylate etc.).

[0144] Die M-Einheiten schließen, aber sind nicht begrenzt auf, zum Beispiel  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und Carboxylate ein (welche vorzugsweise Monocarboxylate sind, wobei aber mehr als ein Carboxylat in der Einheit vorhanden sein kann, solange die Bindung an das Kobalt nur über ein Carboxylat pro Einheit erfolgt; in diesem Fall kann das andere Carboxylat in der M-Einheit protoniert sein oder in seiner Salzform vorliegen). Wahlweise kann M protoniert sein, falls mehr als eine anionische Gruppe in M vorhanden ist (z. B.  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{HOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  etc.). Bevorzugte M-Einheiten sind substituierte und unsubstituierte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Carbonsäuren der Formel:



worin R vorzugsweise gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und unsubstituiertem und substituiertem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl (vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ ), unsubstituiertem und substituiertem  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl (vorzugsweise  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ ) und unsubstituiertem und substituiertem  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{30}$ -Heteroaryl (vorzugsweise  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ ), wobei die Substituenten gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus  $-\text{NR}'_3$ ,  $-\text{NR}'_4^+$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ,  $-\text{OR}'$  oder  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$ , worin R' ge-

wählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Gruppen. Solche substituierten Reste R schließen daher die Gruppen -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH und -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR'<sub>4</sub><sup>+</sup> ein, worin n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 16, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10 und am meisten bevorzugt etwa 2 bis etwa 5 ist.

[0145] Am meisten bevorzugt sind die M-Einheiten Carbonsäuren der obigen Formel, worin R gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, geradem oder verzweigtem C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl und Benzyl. Am meisten bevorzugt ist R Methyl. Bevorzugte Carbonsäureeinheiten M schließen Ameisen-, Benzoe-, Octan-, Nonan-, Decan-, Dodecan-, Malon-, Malein-, Bernstein-, Adipin-, Phthal-, 2-Ethylhexan-, Naphthen-, Olein-, Palmitin-, Triflat-, Wein-, Stearin-, Butter-, Citronen-, Acryl-, Asparagin-, Fumar-, Laurin-, Linol-, Milch-, Äpfel- und insbesondere Essigsäure ein.

[0146] Die B-Einheiten schließen Carbonat, Di- und höhere Carboxylate (z. B. Oxalat, Malonat, Äpfelsäure, Succinat oder Maleat), Picolinsäure und alpha- und beta-Aminosäuren (z. B. Glycin, Alanin, beta-Alanin und Phenylalanin) ein.

[0147] Hierin nützliche Kobalt-Bleichkatalysatoren sind bekannt und sind zum Beispiel zusammen mit ihren Basenhydrolysegeschwindigkeiten bei M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech. 2 (1983), Seiten 1-94, beschrieben. Zum Beispiel gibt Tabelle 1 auf Seite 17 die Basenhydrolysegeschwindigkeiten (bezeichnet darin als k<sub>OH</sub>) für Kobaltpentaaminkatalysatoren an, welche mit Oxalat (k<sub>OH</sub> = 2,5 × 10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (25°C)), NCS<sup>-</sup> (k<sub>OH</sub> = 5,0 × 10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (25°C)), Formiat (k<sub>OH</sub> = 5,8 × 10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (25°C)) und Acetat (k<sub>OH</sub> = 9,6 × 10<sup>-4</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (25°C)) komplexiert sind. Die am meisten bevorzugten Kobaltkatalysatoren, welche hierin nützlich sind, sind Kobaltpentaaminacetatsalze der Formel [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc] Ty, worin OAc eine Acetatgruppe darstellt, und insbesondere Kobaltpentaaminacetatchlorid, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc]Cl<sub>2</sub>; sowie [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](OAc)<sub>2</sub>; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](SO<sub>4</sub>); [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; und [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

[0148] Diese Kobaltkatalysatoren können ohne weiteres durch bekannte Verfahren hergestellt werden, wie sie zum Beispiel in dem obigen Artikel von Tobe und den darin angeführten Referenzen; in US-Patent 4,810,410 an Diakun et al., erteilt am 7. März 1989; J. Chem. Ed. 66 (1989) (12), 1043-1045; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W. L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), S. 461-463; Inorg. Chem. 18 (1979), 1497-1502; Inorg. Chem. 21 (1982), 2881-2885; Inorg. Chem. 18 (1979), 2023-2025; Inorg. Synthesis (1960), 173-176; und Journal of Physical Chemistry 56 (1952), 22-25, gelehrt werden.

[0149] Diese Katalysatoren können zusammen mit Zusatzmaterialien verarbeitet werden, um gegebenenfalls die Farbbeeinträchtigung wegen der Ästhetik des Produkts zu verringern oder um sie in enzymhaltige Teilchen einzuschließen, wie nachstehend veranschaulicht; oder die Zusammensetzungen können derart hergestellt werden, daß sie Katalysator-"Flecken" enthalten.

[0150] Aus praktischen Gründen und nicht zur Begrenzung können die Reinigungszusammensetzungen und Reinigungsverfahren hierin angepaßt werden, um die Größenordnung von mindestens einem Teil pro zehn Million der aktiven Bleichkatalysatorspezies in dem wäßrigen Waschmedium vorzusehen. Vorzugsweise werden etwa 0,01 ppm bis etwa 25 ppm, mehr bevorzugt etwa 0,05 ppm bis etwa 10 ppm und am meisten bevorzugt etwa 0,1 ppm bis etwa 5 ppm der Katalysatorspezies in der Waschlauge vorgesehen. Zum Erhalt solcher Anteile in der Waschlauge eines maschinellen Geschirrspülverfahrens umfassen typische Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen hierin etwa 0,0005 bis etwa 0,2%, mehr bevorzugt etwa 0,004 bis etwa 0,08%, eines Bleichkatalysators, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen.

#### pH und Pufferungsvariation

[0151] Viele Detergenczusammensetzungen hierin werden gepuffert, d. h. sie sind gegen einen pH-Abfall in Gegenwart saurer Schmutzstoffe relativ stabil. Jedoch können andere Zusammensetzungen hierin eine außergewöhnlich geringe Pufferungskapazität aufweisen oder können im Wesentlichen ungepuffert sein. Techniken zur Kontrolle oder Veränderung des pH-Werts bei den empfohlenen Anwendungskonzentrationen schließen allgemeiner nicht nur die Verwendung von Puffern, sondern auch von zusätzlichen Alkalimitteln, Säuren, pH-Sprungsystemen, Zweikammerbehältern etc. ein und sind den Fachleuten gut bekannt.

[0152] Die bevorzugten ADD-Zusammensetzungen hierin umfassen eine pH-Einstellkomponente, gewählt aus wasserlöslichen, alkalischen, anorganischen Salzen und wasserlöslichen, organischen oder anorganischen Buildern. Die pH-Einstellkomponenten sind derart gewählt, daß, wenn die ADD in Wasser in einer Konzentration von 1.000 bis 10.000 ppm gelöst ist, der pH im Bereich von über etwa 8, vorzugsweise etwa 9,5 bis etwa 11,5, bleibt. Die bevorzugte Nichtphosphat-pH-Einstellkomponente der Erfindung ist gewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

- (i) Natriumcarbonat oder -sesquicarbonat;
- (ii) Natriumsilicat, vorzugsweise wäßrigem Natriumsilicat mit einem SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O-Verhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 2 : 1, und Mischungen hiervon mit begrenzten Mengen an Natriummetasilicat;
- (iii) Natriumcitrat;
- (iv) Citronensäure;

- (v) Natriumbicarbonat;
- (vi) Natriumborat, vorzugsweise Borax;
- (vii) Natriumhydroxid; und
- (viii) Mischungen von (i)–(vii).

[0153] Bevorzugte Ausführungsformen enthalten geringe Anteile an Silicat (d. h. etwa 3 bis etwa 10%  $\text{SiO}_2$ ).

[0154] Veranschaulichend für besonders bevorzugte pH-Einstellkomponentensysteme sind binäre Mischungen aus granulärem Natriumcitrat mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Dreikomponentenmischungen aus granulärem Natriumcitrattrihydrat, Citronensäuremonohydrat und wasserfreiem Natriumcarbonat.

[0155] Die Menge der pH-Einstellkomponente in den vorliegenden ADD-Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise etwa 1 bis etwa 50%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die pH-Einstellkomponente in der ADD-Zusammensetzung in einer Menge von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% und vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% vor.

[0156] Für Zusammensetzungen hierin mit einem pH zwischen etwa 9,5 und etwa 11 der anfänglichen Waschlösung umfassen besonders bevorzugte ADD-Ausführungsformen, bezogen auf das Gewicht der ADD, etwa 5 bis etwa 40%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30%, am meisten bevorzugt etwa 15 bis etwa 20%, Natriumcitrat mit etwa 5 bis etwa 30%, vorzugsweise etwa 7 bis 25%, am meisten bevorzugt etwa 8 bis etwa 20%, Natriumcarbonat.

#### Wasserlösliche Silicate

[0157] Die vorliegenden Detergenzzusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen können weiterhin wasserlösliche Silicate umfassen. Wasserlösliche Silicate hierin sind irgendwelche Silicate, welche in dem Ausmaß löslich sind, daß sie die Flecken/Film-Bildungseigenschaften der ADD-Zusammensetzung nicht ungünstig beeinflussen.

[0158] Beispiele für Silicate sind Natriummetasilicat und allgemeiner die Alkalimetallsilicate, besonders solche mit einem  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis im Bereich von 1,6 : 1 bis 3,2 : 1; und Schichtsilicate, wie die Natriumschichtsilicate, welche in US-Patent 4,664,839, erteilt am 12. Mai 1987 an H. P. Rieck, beschrieben sind. NaSKS-6<sup>®</sup> ist ein kristallines Schichtsilicat, welches durch Hoechst vertrieben wird (hierin gewöhnlich als "SKS-6" abgekürzt). Anders als Zeolith-Builder enthalten NaSKS-6 und andere wasserlösliche Silicate, welche hierin nützlich sind, kein Aluminium. NaSKS-6 ist die  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{SiO}_5$ -Form eines Schichtsilicats und kann durch Verfahren hergestellt werden, wie solchen, die in der Deutschen DE-A-3,417,649 und DE-A-3,742,043 beschrieben sind. SKS-6 ist ein bevorzugtes Schichtsilicat zur Verwendung hierin, aber andere solche Schichtsilicate, wie diejenigen der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , worin M Natrium oder Wasserstoff ist; x eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise 2, ist; und y eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise, 0 ist; können verwendet werden. Verschiedene andere Schichtsilicate von Hoechst schließen NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen ein. Andere Silicate können auch nützlich sein, wie zum Beispiel Magnesiumsilicat, welches als ein Körnungsmittel in granulären Formulierungen, als ein Stabilisierungsmittel für Sauerstoffbleichmittel und als eine Komponente von Schaumkontrollsystemen dienen kann.

[0159] Silicate, welche bei Anwendungen des maschinellen Geschirrspülers (ADD) besonders nützlich sind, schließen granuläre, wäßrige Silicate mit einem Verhältnis von 2,0, wie BRITESIL<sup>®</sup> H20 von PQ Corp., und das gewöhnlich als Ausgangsstoff verwendete BRITESIL<sup>®</sup> H24 ein, obwohl flüssige Klassen verschiedener Silicate verwendet werden können, wenn die ADD-Zusammensetzung in flüssiger Form vorliegt. Innerhalb sicherer Grenzen können Natriummetasilicat oder Natriumhydroxid allein oder in Kombination mit anderen Silicaten in einem ADD-Zusammenhang verwendet werden, um den Wasch-pH auf einen gewünschten Wert zu erhöhen.

#### Materialpflegemittel

[0160] Die bevorzugten ADD-Zusammensetzungen können ein oder mehrere Materialpflegemittel enthalten, welche als Korrosionsinhibitoren und/oder Antianlaufhilfen wirksam sind. Solche Materialien sind bevorzugte Komponenten von Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen, insbesondere in bestimmten Europäischen Ländern, wo die Verwendung von galvanisiertem Neusilber und Sterlingsilber in Haushaltsbesteck noch vergleichsweise üblich ist, oder wenn der Aluminiumschutz von Wichtigkeit ist und die Zusammensetzung silicatarm ist. Im allgemeinen schließen solche Materialpflegemittel Metasilicat, Silicat, Wismutsalze, Mangansalze, Paraffin, Triazole, Pyrazole, Thiole, Mercaptane, Aluminiumfettsäuresalze und Mischungen hiervon ein.

[0161] Falls vorhanden, werden solche Schutzmaterialien vorzugsweise in geringen Anteilen, z. B. etwa 0,01 bis etwa 5% der ADD-Zusammensetzung, eingebracht. Geeignete Korrosionsinhibitoren schließen Paraffinöl, typischerweise ein überwiegend verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen im Bereich von etwa 20 bis etwa 50, ein; wobei ein bevorzugtes Paraffinöl aus überwiegend verzweigten  $\text{C}_{25-45}$ -Spezies mit einem Verhältnis von cyclischen zu nichtcyclischen Kohlenwasserstoffen von etwa 32 :

68 gewählt ist. Ein Paraffinöl, das diese Eigenschaften erfüllt, wird durch Wintershall, Salzbergen, Deutschland, unter dem Handelsnamen WINOG 70 verkauft. Außerdem wird die Zugabe von geringen Anteilen an Wismutnitrat (d. h.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) ebenfalls bevorzugt.

[0162] Andere Korrosionsinhibitorverbindungen schließen Benzotriazol und vergleichbare Verbindungen; Mercaptane oder Thiole, einschließlich Thionaphthol und Thioanthranol; und fein verteilte Aluminiumfettsäuresalze wie Aluminiumtristearat ein. Der Formulierenden ist sich bewußt, daß solche Materialien im allgemeinen umsichtig und in begrenzten Mengen zu verwenden sind, um irgendeine Tendenz zu vermeiden, Flecken oder Filme auf Glaswaren zu erzeugen oder die Bleichwirkung der Zusammensetzungen zu beeinträchtigen. Aus diesem Grund werden Mercaptan-Antianlaufhilfen, welche sehr stark bleichreaktiv sind, und übliche Fettcarbonsäuren, welche insbesondere mit Calcium ausfallen, vorzugsweise vermieden.

#### Zusatzmaterialien

[0163] Detergensbestandteile oder -zusätze, welche wahlweise in den vorliegenden Zusammensetzungen eingeschlossen sind, können ein oder mehrere Materialien zur Unterstützung oder Verstärkung der Reinigungsleistung, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats oder zur Verbesserung der ästhetischen Eigenschaften der Zusammensetzungen einschließen. Zusätze, welche auch in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in ihren herkömmlichen, auf dem Fachgebiet etablierten Anwendungskonzentrationen eingeschlossen sein können (im allgemeinen umfassen Zusatzmaterialien insgesamt etwa 30 bis etwa 99,9 Gew.-%, vorzugsweise etwa 70 bis etwa 95 Gew.-%, der Zusammensetzungen), schließen andere Wirkstoffbestandteile wie Nichtphosphat-Builder, Komplexbildner, Enzyme, Schaumunterdrücker, Dispergiermittelpolymere (z. B. von BASF Corp. oder Rohm & Haas), Farbschutzstoffe, Silberpflege-, Antianlauf- und/oder Antikorrosionsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, Germizide, Alkalinitätsquellen, Hydrotrope, Antioxidantien, Enzymstabilisierungsmittel, Parfüme, Solubilisierungsmittel, Träger, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente und pH-Kontrollmittel ein.

[0164] Abhängig davon, ob ein größerer oder geringerer Kompaktheitsgrad erforderlich ist, können auch Füllstoffmaterialien in den vorliegenden ADDs vorhanden sein. Diese schließen Sucrose, Sucroseester, Natriumsulfat, Kaliumsulfat etc. in Mengen von bis zu etwa 70%, vorzugsweise 0 bis etwa 40%, der ADD-Zusammensetzung ein. Der bevorzugte Füllstoff ist Natriumsulfat, insbesondere in guten Qualitäten mit sehr geringen Anteilen an Verunreinigungensspuren.

[0165] Das hierin verwendete Natriumsulfat besitzt vorzugsweise eine ausreichende Reinheit, um sicherzustellen, daß es mit dem Bleichmittel nicht reaktiv ist. Es kann auch mit geringen Anteilen an Sequestrationsmitteln, wie Phosphonate oder EDDS in der Magnesiumsalzform, behandelt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß die Präferenzen im Hinblick auf eine ausreichende Reinheit, um einen Abbau des Bleichmittels zu vermeiden, auch für Bestandteile der pH-Einstellkomponente, insbesondere einschließlich irgendwelcher hierin verwendeter Silicate, gelten.

[0166] Hydrotrope Materialien wie Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumcumolsulfonat etc. können z. B. zum besseren Dispergieren des Tensids vorhanden sein.

[0167] Bleichstabile Parfüme (stabil hinsichtlich des Geruchs) und bleichstabile Farbstoffe, wie die in US-Patent 4,714,562, Roselle et al., erteilt am 22. Dezember 1987, offenbarten, können auch zu den vorliegenden Zusammensetzungen in geeigneten Mengen zugesetzt werden.

[0168] Da die ADD-Zusammensetzungen wasserempfindliche Bestandteile oder Bestandteile, welche miteinander reagieren können, wenn sie in einer wäßrigen Umgebung zusammengebracht werden, enthalten können, ist es wünschenswert, den freien Wassergehalt der ADDs minimal zu halten, z. B. bei 7% oder weniger, vorzugsweise bei 5% oder weniger, der ADD; und eine Verpackung vorzusehen, welche für Wasser und Kohlendioxid im Wesentlichen undurchlässig ist. Beschichtungsmaßnahmen sind hierin beschrieben worden, um einen Weg zu veranschaulichen, die Bestandteile voreinander und vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen. Kunststoffflaschen, einschließlich wiederbefüllbare oder wiederverwendbare Typen, sowie herkömmliche Sperrschichtkartons oder -schachteln sind andere nützliche Mittel zur Sicherstellung einer maximalen Lagerstabilität. Wie angemerkt, wenn die Bestandteile nicht in hohem Maße kompatibel sind, kann es weiterhin wünschenswert sein, mindestens einen solchen Bestandteil mit einem geringschäumenden nichtionischen Tensid zum Schutz zu beschichten. Es gibt zahlreiche wachsartige Materialien, welche ohne weiteres verwendet werden können, um geeignet beschichtete Teilchen irgendwelcher sonst unverträglichen Komponenten zu bilden. Jedoch bevorzugt der Formulierende solche Materialien, welche keine merkliche Tendenz haben, sich auf Geschirr, einschließlich solchem aus Kunststoff, abzulagern oder darauf Filme zu bilden.

[0169] Die folgenden nichtbegrenzenden Beispiele veranschaulichen die erfindungsgemäßen ADD-Zusammensetzungen weiterhin.

## Beispiel 1

<u>Bestandteile:</u>	<u>Gew.-%</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
Natriumtripolyphosphat (STPP)	28,0	30
Natriumcarbonat	30,0	28,0
Hydriertes Silicat, Verh. 2,0	5	2
Nichtionische Tenside	1,0	2,0
Protease <sup>1</sup> (4% aktiv)	0,43	0,75
Amylase (1,6% aktiv)	0,46	0,46
Perboratmonohydrat (15,5% Aktiver AvO) <sup>2</sup>	14,5	14,5
Wasser, Natriumsulfat und Begleitstoffe	Rest	Rest

<sup>1</sup>: "Protease D" gemäß der vorliegenden Erfindung, umfassend ein Protease D-Kernmaterial, eine Natriumcitratdihydrat-Sperrschicht und eine HPMC-Überzugsschicht.

<sup>2</sup>: Der AvO-Anteil der obigen Formel beträgt 2,2%. Das Perborat wird von der Degussa Corp. bezogen.

[0170] Die ADDs der obigen Beispiele für Detergenezusammensetzungen zum Geschirrspülen werden verwendet, um mit Milch verschmutzte Gläser zu waschen, indem das verschmutzte Geschirr in eine Haushaltsgeschirrspülmaschine eingebracht wird und unter Verwendung von entweder einer kalten Füllung, Maximum 60°C, oder einheitlichen Spülgängen von 45–50°C bei einer Produktkonzentration der beispielhaften Zusammensetzungen von etwa 1.000 bis etwa 8.000 ppm mit ausgezeichneten Reinigungs- sowie Flecken- und Filmbildungsergebnissen gewaschen wird.

### Patentansprüche

1. Waschenzym-Kompositteilchen, das zur Einbringung in eine Reinigungsmittelzusammensetzung geeignet ist, umfassend:

(a) ein enzymhaltiges Kernmaterial;

(b) eine auf das enzymhaltige Kernmaterial aufbeschichtete Sperrschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sperrschicht mindestens 50% eines wasserlöslichen Salzes eines auf Metall oder Stickstoff basierenden Kations beinhaltet, wobei das wasserlösliche Salz aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Carboxylaten, Dicarboxylaten, Polycarboxylaten und Mischungen hiervon.

2. Kompositteilchen nach Anspruch 1, wobei das enzymhaltige Kernmaterial ein Proteaseenzym umfaßt.

3. Kompositteilchen nach Anspruch 2, wobei das Proteaseenzym nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Varianten umfaßt mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*.

4. Kompositteilchen nach Anspruch 3, wobei das Proteaseenzym eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante ist, mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu den Positionen 76/103/104 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*.

5. Kompositteilchen nach Anspruch 2, wobei das Enzymkernmaterial eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Proteaseenzymen umfaßt.

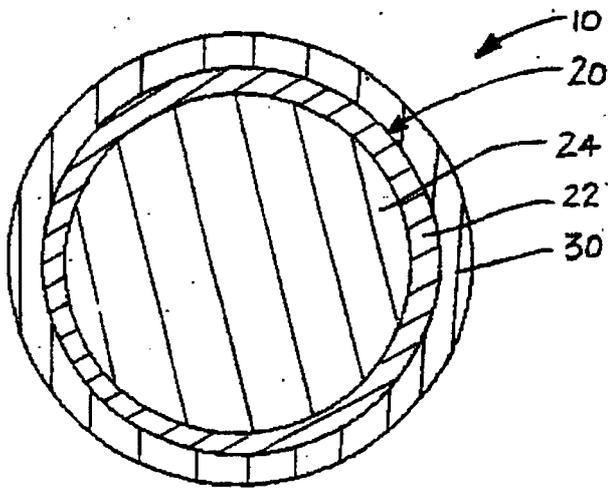
6. Kompositteilchen nach Anspruch 5, wobei die Mischung aus mindestens zwei Proteaseenzymen mindestens ein Chymotrypsin-ähnliches Proteaseenzym und mindestens ein Trypsin-ähnliches Proteaseenzym umfaßt.

7. Kompositteilchen nach Anspruch 6, wobei das Chymotrypsin-ähnliche Proteaseenzym eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante ist mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die nummerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens* und das Trypsin-ähnliche Proteaseenzym eine mikrobielle alkalische Protease ist.
8. Kompositteilchen nach Anspruch 1, wobei das Kompositteilchen weiterhin eine äußere Überzugsschicht umfaßt, welche auf der Sperrschicht beschichtet ist.
9. Kompositteilchen nach Anspruch 8, wobei die auf der Sperrschicht aufbeschichtete Überzugsschicht ein wasserlösliches Polymer ist.
10. Kompositteilchen nach Anspruch 1, wobei das enzymhaltige Kernmaterial weiterhin ein Bleichkatalysatormaterial beinhaltet.
11. Kompositteilchen nach Anspruch 1, wobei das Kompositteilchen weiterhin ein Stabilisierungsadditiv umfaßt, hinzugemischt in irgendeinem oder sämtlichen aus dem enzymhaltigen Kernmaterial, der Sperrschicht und der Überzugsschicht.
12. Kompositteilchen nach Anspruch 11, wobei das Stabilisierungsadditiv aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Alkalisalzen, Antioxidantien, Radikalquenchern, Reduktionsmitteln, Komplexbildnern und Mischungen hiervon.
13. Kompositteilchen nach Anspruch 12, wobei das Stabilisierungsadditiv ein Alkalimetallsulfit, -bisulfit oder -thiosulfat ist.
14. Kompositteilchen nach Anspruch 1, wobei das wasserlösliche Carboxylat aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Citraten, Maleaten, Succinaten und Mischungen hiervon.
15. Kompositteilchen nach Anspruch 14, wobei das wasserlösliche Carboxylat Natriumcitratdihydrat ist.
16. Waschenzym-Kompositteilchen, das zur Einbringung in eine Reinigungsmittelzusammensetzung geeignet ist, nach Anspruch 1, wobei der enzymhaltige Kern eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante umfaßt mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die nummerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*; und wobei das Kompositteilchen weiterhin eine auf der Sperrschicht aufbeschichtete, äußere Überzugsschicht umfaßt.
17. Teilchen nach Anspruch 16, wobei das Enzym in dem Kernmaterial eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante ist mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten korrespondierend zu Positionen 76/ 103/104 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die nummerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*.
18. Teilchen nach Anspruch 16, umfassend weiterhin ein zusätzliches Proteaseenzym, das in das enzymhaltige Kernmaterial eingemischt ist, wobei das zusätzliche Proteaseenzym eine mikrobielle alkalische Protease ist.
19. Teilchen nach Anspruch 16, wobei die Überzugsschicht ein wasserlösliches Polymer umfaßt.
20. Teilchen nach Anspruch 16, wobei das Kompositteilchen weiterhin ein Stabilisierungsadditiv umfaßt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkalisalzen, Antioxidantien, Radikalquenchern, Reduktionsmitteln, Komplexbildnern und Mischungen hiervon, zugemischt in irgendeinem oder sämtlichen aus dem enzymhaltigen Kernmaterial, der Sperrschicht und der Überzugsschicht.

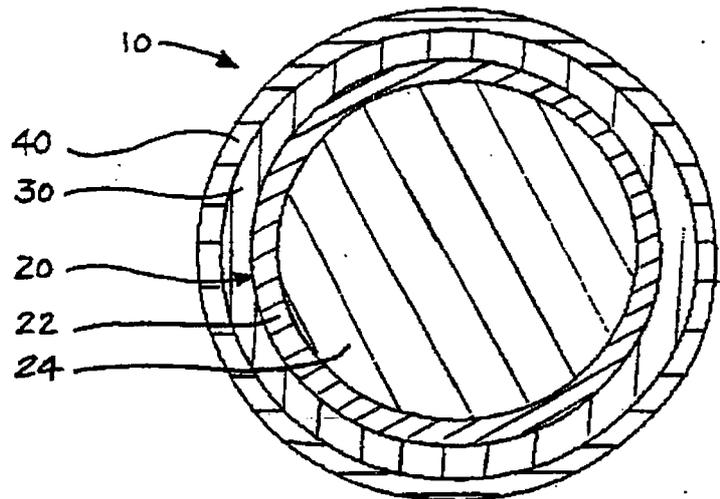
21. Kompositteilchen nach Anspruch 20, wobei das Stabilisierungsadditiv ein Alkalimetallsulfit, -bisulfit oder -thiosulfat ist.
22. Kompositteilchen nach Anspruch 16, wobei das wasserlösliche Carboxylat aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Citraten, Maleaten, Succinaten und Mischungen hiervon.
23. Kompositteilchen nach Anspruch 16, wobei das wasserlösliche Carboxylat Natriumcitratdihydrat ist.
24. Zusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen, umfassend:  
(a) etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% der Zusammensetzung eines Waschenzym-Kompositteilchens gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche; und  
(b) etwa 0,1 bis etwa 99,9 Gew.-% der Zusammensetzung an Zusatzreinigungsmittelbestandteilen zum maschinellen Geschirrspülen.
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei die Zusatzreinigungsmittelbestandteile aus der Gruppe gewählt sind, bestehend aus einer Quelle für Persauerstoffbleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, gering schäumenden nicht-ionischen Tensiden, Buildern, pH-Einstellkomponenten und Mischungen hiervon.
26. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei das Enzym in dem enzymhaltigen Kernmaterial ein Proteaseenzym ist, das eine nicht natürlich vorkommende Carbonylhydrolase-Variante ist mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Position +76 in Kombination mit einem oder mehreren der folgenden Reste +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, + 109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265, und/oder +274 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*.
27. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei das Proteaseenzym eine nicht natürliche vorkommende Carbonylhydrolase-Variante ist, mit einer nicht in der Natur gefundenen Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist durch Austausch einer Vielzahl von Aminosäureresten, korrespondierend zu Positionen 76/103/104 einer Vorläufer-Carbonylhydrolase mit verschiedenen Aminosäuren, wobei die numerierte Position korrespondiert zu natürlich vorkommendem Subtilisin aus *Bacillus amyloliquefaciens*.
28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, umfassend weiterhin ein zusätzliches Proteaseenzym, das dem enzymhaltigen Kernmaterial beigemischt ist, wobei das zusätzliche Proteaseenzym eine mikrobielle alkalische Proteinase ist.
29. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei das Kompositteilchen weiterhin eine auf der Sperrschicht aufbeschichtete äußere Schutzschicht umfaßt.
30. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei das enzymhaltige Kernmaterial weiterhin ein Bleichkatalysatormaterial beinhaltet.
31. Zusammensetzung nach Anspruch 24, wobei das Kompositteilchen weiterhin ein Stabilisierungsadditiv umfaßt, eingemischt in irgendeines oder sämtlichen aus dem enzymhaltigen Kernmaterial, der Sperrschicht und der Überzugsschicht.
32. Zusammensetzung nach Anspruch 31, wobei das Stabilisierungsadditiv aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Alkalisalzen, Antioxidantien, Radikalquenchern, Reduktionsmitteln, Komplexbildnern und Mischungen hiervon.
33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, wobei das Stabilisierungsadditiv ein Alkalimetallsulfit, -bisulfit oder -thiosulfat ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

