

(19)



(11)

EP 4 574 945 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.2025 Patentblatt 2025/26

(21) Anmeldenummer: **24206998.7**

(22) Anmeldetag: **16.10.2024**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/66 ^(2006.01) **C11D 3/22** ^(2006.01)
C11D 3/33 ^(2006.01) **C11D 3/386** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01) **C11D 1/72** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/222; C11D 1/66; C11D 3/33; C11D 3/38609;
C11D 17/003; C11D 1/72; C11D 2111/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
GE KH MA MD TN

(30) Priorität: **19.12.2023 DE 102023212958**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Amraoui-Feiler, Marwa**
40764 Langenfeld (DE)
• **Riecke, Clemens**
42899 Remscheid (DE)
• **Mueller, Sven**
47053 Duisburg (DE)

(54) **REINIGUNGSMITTELKONZENTRAT**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Reinigungsmittelkonzentrat, das bei 20 °C flüssig ist und welches - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - enthält

(a) 38 bis 65 Gew.-% Wasser,
(b) 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan,

(c) 2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside,
(d) 5,3 bis 10,3 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen, und
(e) mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase.

EP 4 574 945 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind bei 20 °C flüssige Reinigungsmittelkonzentrate, welche - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 38 bis 82 Gew.-% Wasser (a), 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan (b),

2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside (c), Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäure-diessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen (d) und mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase (e) enthalten.

[0002] Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie beispielsweise Geschirrspülmittel, stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen festen Mitteln gewinnen in letzter Zeit zunehmend

fließfähige und insbesondere flüssige bis gelförmige Reinigungsmittel an Bedeutung. Der Verbraucher schätzt vor allem ihre schnelle Löslichkeit und die damit einhergehende schnelle Verfügbarkeit der Inhaltsstoffe in der Reinigungsflotte, insbesondere auch bei Kurzspülprogrammen und bei niedrigen Temperaturen.

[0003] In den letzten Jahren hat auch das Thema Nachhaltigkeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ohne auf den Komfort moderner Geschirrspülmaschinen verzichten zu wollen, möchte der Anwender dennoch den Ressourcenverbrauch bei der Nutzung entsprechender Geschirrspülmittel reduzieren, auf Produkte mit nachwachsenden Rohstoffen zurückgreifen und auch Verpackungsmaterial sparen.

[0004] Eine Möglichkeit zur sparsameren Dosierung stellen hierbei Konzentrate dar, bei welchen der Gehalt an Aktivsubstanzen erhöht und die Menge des wasserhaltigen Trägers reduziert wird. Flüssige Geschirrspülmittel in Form von Konzentraten sind im Prinzip bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

[0005] So beschreibt beispielsweise DE 10 2017 223 276 A1 Reinigungsmittelkonzentrate mit einem bestimmten Viskositätsbereich, die auf biologisch nicht abbaubare Polymere verzichten und nach der Verdünnung mit Wasser klar sind. Die Konzentrate der DE 10 2017 223 276 A1 sind für die Handreinigung konzipiert und aufgrund ihres hohen Gehalts an schäumenden Tensiden nicht für die Anwendung in Geschirrspülmaschinen geeignet.

[0006] In WO 2016/041851 A1 wurden flüssige maschinelle Geschirrspülmittel untersucht, die durch das natürliche Polymer Xanthan verdickt werden. Die Konfektionierung erfolgt hier in Form einer Einmalportion in einem Einkammerbeutel aus Folie, so dass das flüssige Geschirrspülmittel selbst gar nicht portioniert werden muss, sondern zusammen mit der Folienverpackung im Geschirrspüler platziert wird. Mögliche Nachteile im Fließverhalten, die durch die Verdickung mit Xanthan entstehen könnten, werden bei dieser Konfektionierungsform durch die Vorportionierung im Beutel vermieden.

[0007] Es war die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung, ein flüssiges, maschinelles Geschirrspülmittel in Form eines Konzentrats bereit zu stellen, das zur Verdickung ein biologisch abbaubares Polymer einsetzt, einen reduzierten Wassergehalt besitzt und optimierte rheologische Eigenschaften besitzt. Das Konzentrat sollte nicht als Pouch konfektioniert werden, sondern in einer größeren Flasche zur Verfügung gestellt werden, aus welcher der Anwender selbst die Portionierung vornimmt. Hierfür sollte das Konzentrat die optimale Viskosität besitzen, nicht zu flüssig sein, aber dennoch ausreichend schnell in Form eines homogenen Gels aus der Flasche laufen. Vor allen Dingen sollten sich weder direkt nach der Herstellung noch im Laufe der Lagerung Inhomogenitäten, klumpige Bestandteile oder Ablagerungen des Verdickers am Flaschenboden bilden. Andererseits sollte sich das Konzentrat nach längeren Lagerzeiten auch nicht in verschiedene Phasen trennen. Schließlich sollte sich das Fließverhalten des Konzentrats möglichst wenig in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen wie beispielsweise der Temperatur oder dem Füllstand der Flasche ändern.

[0008] Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn das Reinigungsmittelkonzentrat Wasser, Xanthan als Verdicker, nichtionische Tenside, Komplexbildner und Enzyme enthält, wobei diese Bestandteile bestimmten Mengenbereichen zueinander eingesetzt werden.

[0009] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Reinigungsmittelkonzentrat, das bei 20 °C flüssig ist und welches - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - enthält

(a) 38 bis 82 Gew.-% Wasser,

(b) 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan,

(c) 2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside,

(d) 5,3 bis 10,3 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäure-diessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen, und

(e) mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase.

[0010] In der weiteren Beschreibung ist der Begriff "mindestens eine" gleichbedeutend mit dem Begriff "eine oder mehrere", und beide Begriffe können austauschbar verwendet werden.

[0011] "Ein oder mehrere", wie hier verwendet, bezieht sich auf mindestens eine und umfasst 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr der genannten Arten. In ähnlicher Weise bezieht sich "mindestens eine", wie hier verwendet, auf 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr, ist aber nicht darauf beschränkt. In Bezug auf einen Inhaltsstoff bezieht er sich auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Anzahl der Moleküle. "Mindestens ein Tensid" bedeutet also beispielsweise mindestens eine Art von Tensid, d. h. es kann eine Art von Tensid oder eine Mischung aus mehreren verschiedenen Tensiden gemeint sein.

Zusammen mit den Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle in der Zusammensetzung/Mischung enthaltenen Verbindungen der angegebenen Art, d. h., dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

5 Reinigungsmittelkonzentrat

[0012] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrate eignen sich insbesondere als Geschirrspülmittelzusammensetzung für das maschinelle Geschirrspülen. In einer Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Geschirrspülmittelzusammensetzung daher eine Maschinengeschirrspülmittelzusammensetzung.

10 **[0013]** Anders ausgedrückt handelt es sich bei dem ersten Erfindungsgegenstand besonders bevorzugt um ein maschinelles Geschirrspülmittel in Konzentratform, das bei 20 °C flüssig ist und welches - bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels - enthält

- (a) 38 bis 82 Gew.-% Wasser,
- 15 (b) 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan,
- (c) 2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside,
- (d) 5,3 bis 10,3 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen, und
- 20 (e) mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase.

[0014] Die erfindungsgemäße Reinigungszusammensetzung wird in Form einer Flüssigkeit bereitgestellt. Der Begriff "Flüssigkeit", wie hier verwendet, umfasst Flüssigkeiten und Gele. Der Begriff "flüssig", wie hier verwendet, bezieht sich auf Geschirrspülmittel bzw. Konzentrate, die bei 20 °C (1 bar) fließfähig und gießfähig sind.

25 **[0015]** Unter einem Reinigungsmittelkonzentrat im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird ein flüssiges Reinigungsmittel mit einem Wasseranteil von 38 bis 82 Gew.-%, bevorzugt von 45 bis 80 Gew.-%, weiter bevorzugt von 55 bis 79 Gew.-%, noch weiter bevorzugt von 65 bis 78 Gew.-% und besonders bevorzugt von 69 bis 77 Gew.-% verstanden, wobei die Wassermenge auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels bezogen ist.

30 Wassergehalt (a)

[0016] Als ersten erfindungswesentlichen Bestandteil (a) enthält das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 38 bis 82 Gew.-% Wasser (a). Im Vergleich zu bekannten Maschinengeschirrspülmitteln, die nicht in Konzentratform vorliegen, ist der Wassergehalt reduziert, was die Größe der Verpackung reduziert und so Material spart.

35 **[0017]** Die im Zuge dieser Anmeldung durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass zum einen die vollständige Auflösung des Xanthans (b) und aller weiteren Bestandteile (c) bis (e) gewährleistet werden, zum anderen aber auch ein Separieren des Konzentrats in verschiedene Phasen vermieden werden kann, wenn die Einsatzmengen an Wasser (a) und Xanthan (b) optimal aufeinander abgestimmt werden. Enthält das Konzentrat weniger als 38 Gew.-% Wasser, besteht die Gefahr, dass die eingesetzte Menge an Xanthan sich nicht vollständig löst und klumpig am Boden des Produktes abgelagert. Werden mehr als 82 Gew.-% eingesetzt, stellt das Mittel zum einen kein Konzentrat mehr dar und kann sich zum anderen auch bei Verwendung des Xanthans im Mengenbereich (b) im Verlauf der Lagerung trennen.

40 **[0018]** Aus diesem Grund hat es sich als ganz besonders bevorzugt herausgestellt, wenn das maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 45 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 79 Gew.-%, weiter bevorzugt 65 bis 78 Gew.-% und besonders bevorzugt 69 bis 77 Gew.-% Wasser (a) enthält.

45 **[0019]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats -

- (a) 45 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 79 Gew.-%, weiter bevorzugt 65 bis 78 Gew.-% und besonders bevorzugt 69 bis 77 Gew.-% Wasser enthält.

50 Xanthan (b)

[0020] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan (b).

55 **[0021]** Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-

Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan kann alternativ auch als Xanthan Gum, E 414 oder Xantan bezeichnet werden und trägt die CAS-Nummer 11138-66-2.

[0022] Durch Verdickung mit Xanthan kann die biologische Abbaubarkeit des Konzentrats verbessert werden. Vorzugsweise sind die Wirkstoffe der Zusammensetzungen biologisch abbaubar, was zu einem hohen Prozentsatz an biologischer Abbaubarkeit führt, vorzugsweise über 85 % des Gewichts der Zusammensetzung. Dies bedeutet, dass 85 Gewichtsprozent der Bestandteile der Zusammensetzung biologisch abbaubar sind. Vorzugsweise sind mehr als 90 Gew.-% der Zusammensetzung biologisch abbaubar, besonders bevorzugt sind mehr als 98 % der Zusammensetzung biologisch abbaubar. Die biologische Abbaubarkeit der Bestandteile ist gemäß OECD 301 definiert.

[0023] Im Mengenbereich von 0,55 bis 0,95 Gew.-% kann das Xanthan vollständig gelöst werden und ist in der Lage, das flüssige Konzentrat zu stabilisieren und die Desintegration der Mischung zu minimieren. Insbesondere kann auch die Sedimentation aller weiteren im Konzentrat enthaltenen Bestandteile verringert werden.

[0024] Besonders stabile und homogene Konzentrate wurden erhalten, wenn das Xanthan (b) - bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels bzw. Konzentrats - in einem Mengenbereich von 0,60 bis 0,90 Gew.-%, bevorzugt 0,65 bis 0,90 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,70 bis 0,90 und ganz besonders bevorzugt 0,80 bis 0,90 Gew.-% eingesetzt wurde.

[0025] Die besten Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Konzentrat 0,80 bis 0,90 Gew.-% Xanthan enthält. Im Rahmen dieser am allermeisten bevorzugten Ausführungsform konnte die Wassermenge maximal reduziert, das Xanthan trotzdem vollständig in Lösung gebracht und Sedimentation aller weiteren Bestandteile verhindert werden.

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - (b) 0,60 bis 0,90 Gew.-%, bevorzugt 0,65 bis 0,90 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,70 bis 0,90 und ganz besonders bevorzugt 0,80 bis 0,90 Gew.-% Xanthan enthält.

Verhältnis von Wasser (a) zu Xanthan (b)

[0027] Wie bereits beschrieben hat es sich als erfindungswesentlich erwiesen, sowohl das Wasser (a) als auch das Xanthan (b) in bestimmten Mengenbereichen im Konzentrat einzusetzen.

[0028] Ein homogenes und stabiles Konzentrat wurde hierbei vor allem dann erhalten, wenn (a) und (b) auf ihre bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bereiche eingestellt und so auch das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) auf die optimierten Werte gebracht wurde.

[0029] Enthält das Konzentrat zu wenig Wasser im Vergleich zur eingesetzten Xanthanmenge, besteht die Gefahr, dass das eingesetzte Xanthan sich nicht vollständig löst und klumpig am Boden des Produktes abgelagert. Wird im Vergleich zum Xanthan (b) zu viel Wasser (a) verwendet, kann sich das die weiteren Bestandteile (c) bis (e) enthaltende Konzentrat im Verlauf der Lagerung trennen. Aus diesem Grund ist es ganz besonders bevorzugt, wenn Wasser (a) und Xanthan (b) im Konzentrat in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis aus der im Konzentrat bzw. im maschinellen Geschirrspülmittel enthaltenen Wassermenge (a) zur Xanthanmenge (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), liegt bevorzugt im Bereich von 65 bis 130, noch weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 120 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 75 bis 105.

[0030] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis aus dem im Konzentrat enthaltenen Wasser (a) zu Xanthan (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), im Bereich von 60 bis 140, bevorzugt im Bereich von 65 bis 130, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 120 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 75 bis 105 liegt.

[0031] Enthalten 100 g des erfindungsgemäßen Konzentrats beispielsweise 72 g Wasser (a) und 0,8 g Xanthan (b), dann liegt das Gewichtsverhältnis (a)/(b) bei 90.

nichtionische Tenside (c)

[0032] Als dritten wesentlichen Bestandteil (c) enthält das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. das maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside.

[0033] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside verwendet werden. Vorzugsweise werden schwach schäumende nichtionische Tenside verwendet, insbesondere alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte, schwach schäumende nichtionische Tenside wie Alkylglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, Polyhydroxyfettsäureamide oder Aminoxide. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside werden im Folgenden näher beschrieben.

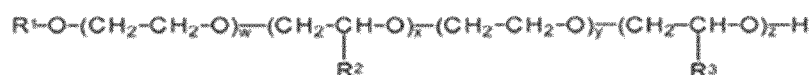
[0034] Bevorzugte Alkoholethoxylate haben eine eingeschränkte Homologenverteilung (Narrow Range Ethoxylate, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO verwendet werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohole mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0035] Besonders bevorzugt werden ethoxylierte nichtionische Tenside eingesetzt, die aus C₆-C₂₀-Monohydroxyal-

kanolen oder C₆-C₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆-C₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 mol, vorzugsweise mehr als 15 mol und insbesondere mehr als 20 mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden. Ein besonders bevorzugtes nichtionisches Tensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆-20-Alkohol), vorzugsweise aus einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 mol, vorzugsweise mindestens 15 mol und insbesondere mindestens 20 mol Ethylenoxid gewonnen. Besonders bevorzugt sind dabei die so genannten "narrow range ethoxylates".

[0036] Bevorzugt eingesetzte Tenside stammen aus der Gruppe der alkoxylierten nichtionischen Tenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplexen Tensiden wie Polyoxypolypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypolypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO) nichtionischen Tenside zeichnen sich auch durch eine gute Schaumkontrolle aus.

[0037] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich schaumarme nichtionische Tenside, die abwechselnd Ethylenoxid- und Alkylenoxid-Einheiten aufweisen, als besonders bevorzugt erwiesen. Unter diesen wiederum werden Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei eine bis zehn EO-Gruppen oder AO-Gruppen miteinander verbunden sind, bevor ein Block der jeweils anderen Gruppe folgt. Dabei werden nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



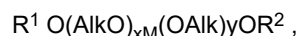
[0038] bevorzugt sind, in denen R¹ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte funktionelle C₆-C₂₄-Alkyl- oder-Alkenylgruppe darstellt; jede R²- und R³-Gruppe unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂; und die Indizes w, x, y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 6 darstellen.

[0039] Bevorzugte nichtionische Tenside der obigen Formel können nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹ -OH und Ethylen- oder Alkylenoxid hergestellt werden.

[0040] Die obige Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen verwendet, hat die funktionelle Gruppe R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen und ist im Allgemeinen unverzweigt, wobei die linearen funktionellen Gruppen von Alkoholen nativer Herkunft mit 12 bis 18 C-Atomen, wie z. B. Kokosnuss-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt werden. Einige Beispiele für Alkohole, die aus synthetischen Quellen erhältlich sind, sind die Guerbet-Alkohole oder funktionelle Gruppen, die methylverzweigt oder linear und in 2-Stellung methylverzweigt sind, wie sie üblicherweise in funktionellen Gruppen von Oxo-Alkoholen vorhanden sind, in Mischung. Unabhängig von der Art des Alkohols, der zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen nichtionischen Tenside verwendet wird, werden nichtionische Tenside bevorzugt, in denen R¹ eine funktionelle Alkylgruppe mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15, insbesondere 9 bis 11, Kohlenstoffatomen in der obigen Formel darstellt.

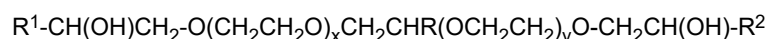
[0041] Als Alkylenoxid-Einheit, die abwechselnd mit der Ethylenoxid-Einheit in den bevorzugten nichtionischen Tensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Frage. Aber auch andere Alkylenoxide, in denen R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Vorzugsweise werden nichtionische Tenside der obigen Formel verwendet, in der R² und R³ für eine funktionelle Gruppe -CH₃ stehen; w und x unabhängig voneinander Werte von 3 oder 4 darstellen; und y und z unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 darstellen.

[0042] Weitere vorzugsweise verwendete nichtionische Tenside der festen Phase sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



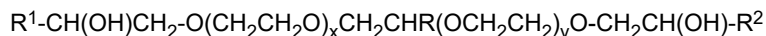
in der R¹ und R² unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls hydroxylierte Alkylfunktion mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen; Alk eine verzweigte oder unverzweigte Alkylfunktion mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; x und y unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 70 darstellen; und M eine Alkylfunktion aus der Gruppe CH₂, CHR³, CRR³⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴, R³ und R⁴ darstellt, die unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylfunktion mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

[0043] Bevorzugt werden in diesem Fall nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



in der R, R¹ und R² unabhängig voneinander eine funktionelle Alkylgruppe oder eine funktionelle Alkenylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen; x und y unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 darstellen.

[0044] Bevorzugt sind in diesem Fall insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R eine lineare, gesättigte Alkylfunktion mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, darstellt und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 bedeuten. Solche Verbindungen können z.B. durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH₂-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei anschließend eine Reaktion mit einem Alkylepoxid durchgeführt wird, um die freien OH-Funktionen unter Bildung eines Dihydroxyethers zu schließen.

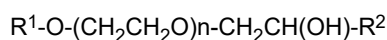
[0045] In diesem Fall sind bevorzugte nichtionische Tenside solche der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der

- R¹ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte funktionelle C₆-24-Alkyl- oder -Alkenylgruppe darstellt;
- R² steht für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte funktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen;
- A, A', A'' und A''' stehen unabhängig voneinander für eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃);
- w, x, y und z stehen für Werte zwischen 0,5 und 120, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0046] Durch Zugabe der oben genannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen sowohl im Vergleich zu tensidfreien Systemen als auch im Vergleich zu Systemen mit alternativen nichtionischen Tensiden, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettstoffe, deutlich verbessert werden.

[0047] Durch die Verwendung dieser nichtionischen Tenside, die eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen an einer oder beiden endständigen alkylfunktionellen Gruppen aufweisen, kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme wesentlich verbessert werden.

[0048] Insbesondere werden diejenigen endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside bevorzugt, die der folgenden Formel entsprechen,



neben einer funktionellen Gruppe R¹, die lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstofffunktionen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, darstellt, auch eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstofffunktion R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere Werte zwischen 20 und 60 darstellt.

[0049] Besonders bevorzugt sind Tenside der obigen Formel, in der R¹ für C₇ bis C₁₃, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0050] Bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ eine lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstofffunktion mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon darstellt, R² eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstofffunktion mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon bezeichnet, x Werte zwischen 0,5 und 1,5 darstellt und y einen Wert von mindestens 15 darstellt. Die Gruppe dieser nichtionischen Tenside umfasst zum Beispiel die C₂-26-Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-Hydroxyalkylether, insbesondere die C₈-10-Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂₋₂-Hydroxydecylether.

[0051] Insbesondere werden die endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R² bevorzugt, in der R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder einfach oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstofffunktion mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen darstellen, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃-, -CH₂CH₃-, -CH₂CH₂-CH₃-, -CH(CH₃)₂-, vorzugsweise aber für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei nichtionische Tenside mit R³ = -CH₃ und mit Werten für x von 15 bis 32 und für y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0052] Weitere vorzugsweise einsetzbare nichtionische Tenside sind die endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstofffunktionen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, R³ H oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-butylfunktion darstellt, x Werte zwischen 1 und 30 darstellt und k und j Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 darstellen. Wenn der Wert x > 2 ist, kann jedes R³ in der obigen Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische funktionelle Kohlenwasserstoffgruppen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

wobei funktionelle Gruppen mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für die funktionelle Gruppe R^3 sind H , $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0053] Wie oben beschrieben, kann jedes R^3 in der obigen Formel unterschiedlich sein, wenn $x > 2$. Auf diese Weise kann die Alkylenoxeinheit in eckigen Klammern variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, so kann die funktionelle Gruppe R^3 so gewählt werden, dass Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid-Einheiten ($R^3 = CH_3$) gebildet werden, die in beliebiger Reihenfolge miteinander verbunden werden können, beispielsweise $(EO)(PO)(EO)$, $(EO)(EO)(PO)$, $(EO)(EO)(EO)$, $(PO)(EO)(PO)$, $(PO)(PO)(EO)$ und $(PO)(PO)(PO)$. Der Wert 3 für x wurde hier beispielhaft gewählt und kann durchaus größer sein, wobei sich die Variationsbreite mit der Größe der Werte für x zunehmen und z. B. eine große Anzahl von (EO) -Gruppen mit einer kleinen Anzahl von (PO) -Gruppen kombiniert wird, oder umgekehrt.

[0054] Besonders bevorzugte endverkappte poly(oxyalkylierte) Alkohole der obigen Formel haben Werte von $k = 1$ und $j = 1$, und daher wird die vorherige Formel vereinfacht zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. In der zuletzt genannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die funktionellen Gruppen R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Schließlich haben sich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ als besonders wirksam erwiesen, bei denen

- R^1 eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder einfach oder mehrfach ungesättigte funktionelle C6-24-Alkyl- oder -Alkenylgruppe darstellt;
- R^2 steht für eine lineare oder verzweigte funktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen;
- A eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise CH_2CH_2 , darstellt und
- w steht für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40.

[0055] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside gehören z. B. die C4-22-Fettalkohol-(EO)10-80-2-Hydroxyalkylether, insbesondere auch die C8-12-Fettalkohol-(EO)22-2-Hydroxydecylether und die C4-22-Fettalkohol-(EO)40-80-2-Hydroxyalkylether.

[0056] In verschiedenen Ausführungsformen ist das nicht-ionische Tensid von ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine alkylfunktionelle Gruppe oder alkenylfunktionelle Gruppe mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder eine alkylfunktionelle Gruppe oder alkenylfunktionelle Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen und x und y unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 darstellen.

[0057] Insbesondere werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indizes x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15, annehmen.

[0058] Insbesondere werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, wobei die funktionellen Gruppen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für gesättigte alkylfunktionelle Gruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

[0059] Darüber hinaus werden solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, bei denen eine der funktionellen Gruppen R^1 und R^2 verzweigt ist.

[0060] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, wobei die Indizes x und y , unabhängig voneinander, Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0061] Die angegebenen C-Kettenlängen und Ethoxylierungs- bzw. Alkoxylierungsgrade der nichtionischen Tenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein bestimmtes Produkt eine ganze Zahl oder ein Bruchteil sein können. Aufgrund der Herstellungsverfahren bestehen die Handelsprodukte der oben genannten Formeln in der Regel nicht aus einem einzelnen Vertreter, sondern aus Gemischen, weshalb sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungs- und Alkoxylierungsgrade Durchschnittswerte und daraus resultierende Bruchzahlen ergeben können.

[0062] Selbstverständlich können die oben genannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidmischungen aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden verwendet werden.

[0063] Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur. Besonders bevorzugt ist/sind nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt über 20 °C, vorzugsweise über 25 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60 °C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3 °C.

[0064] Das bei Raumtemperatur feste nichtionische Tensid hat vorzugsweise Propylenoxid (PO)-Einheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der Gesamtmolmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymere

mereinheiten aufweisen. Der Alkohol- oder Alkylphenolanteil solcher nichtionischer Tensidmoleküle macht vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der Gesamtmolmasse solcher nichtionischer Tenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte nichtionische Tenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der Gesamtmolmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0065] Wenn hier auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf das Zahlenmittel der Molmasse M_n , sofern nicht ausdrücklich anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann z. B. durch Gelpermeationschromatographie (GPC) nach DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Elutionsmittel bestimmt werden. Das Gewichtsmittel der Molmasse M_w kann auch durch GPC wie für M_n beschrieben bestimmt werden.

[0066] Der Einsatz des oder der nichtionischen Tenside (c) im Mengenbereich von 2,0 bis 3,7 Gew.-% gewährleistet die Formulierung von stabilen und homogenen Konzentraten ohne Sedimentation und ohne Phasentrennung.

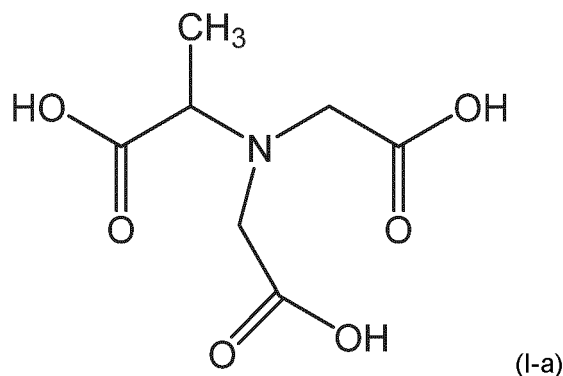
[0067] Dies war vor allem dann über längere Lagerzeiträume und größere Temperaturbereiche möglich, wenn das Konzentrat - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - das oder die nichtionischen Tenside (c) in einer Gesamtmenge von 2,2 bis 3,6 Gew.-%, bevorzugt 2,4 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2,6 bis 3,4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,8 bis 3,3 Gew.-% enthielt.

[0068] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat deshalb dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 2,2 bis 3,6 Gew.-%, bevorzugt 2,4 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2,6 bis 3,4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,8 bis 3,3 Gew.-% nichtionische Tenside (c) enthält.

Komplexbildner (d)

[0069] Als vierten erfindungswesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel bzw. Konzentrat - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 5,3 bis 10,3 Gew.-% Komplexbildner (d) aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen.

[0070] Ein explizit ganz besonders bevorzugter Komplexbildner (d) ist Methylglycindiessigsäure (MGDA), das alternativ auch als 2-Methyl-2',2'',2'''-nitrilotriessigsäure bezeichnet werden kann und als Substanz MGDA abgekürzt wird. MGDA besitzt die CAS-Nummer 29578-05-0 und kann kommerziell von verschiedenen Anbietern, beispielsweise von der Firma ABClabtary Scientific Co. Ltd, von der Firma Chemieliva Pharmaceutical Co. Ltd., von der Firma SIA "Chemspace" oder von der Firma Hong Kong Chemhere Co. Ltd, erworben werden. MGDA hat die Formel (I-a). Auch die physiologisch verträglichen Salze von MGDA sind erfindungsgemäß.



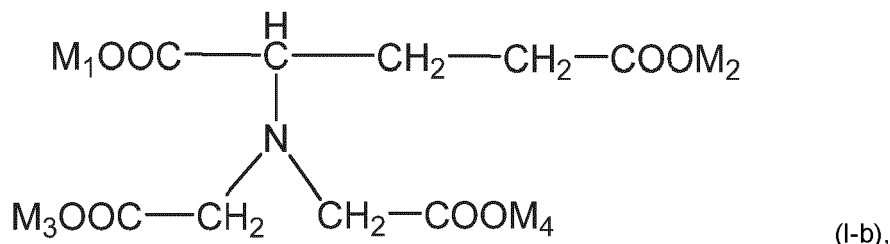
[0071] Gut geeignete Salze des MGDA sind beispielsweise die Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink, oder Ammoniumion (NH_4^+)-Salze.

[0072] Ganz besonders bevorzugt wird MGDA in Form seines Trinatriumsalzes im Konzentrat eingesetzt.

[0073] Das Trinatriumsalz von MGDA besitzt die CAS-Nummer 164462-16-2 und kann beispielsweise unter dem Handelsnamen Neutrol MGDA von der Firma BASF käuflich erworben werden.

[0074] Das Trinatriumsalz von MGDA ist auch unter dem Handelsnamen Trilon M kommerziell erhältlich. Die Rohstoffe der Marke Trilon M werden von der Firma BASF als Flüssigkeit, als Pulver und als Granulat verkauft.

[0075] Ein weiterer ganz besonders gut geeigneter Komplexbildner ist Glutaminsäurediessigsäure (GLDA). GLDA besitzt die Formel (I-b)



5

10 wobei

M1, M2 unabhängig voneinander für Natrium oder Kalium stehen, und
M3, M4 unabhängig voneinander für Natrium oder Kalium stehen.

15 **[0076]** Ein explizit ganz besonders bevorzugter Komplexbildner (d) dieser Ausführungsform ist Tetranatrium-*N,N*-bis(carboxylatomethyl)-L-glutamat. Tetranatrium-*N,N*-bis(carboxylatomethyl)-L-glutamat fällt unter die Formel (I-b), wobei M1, M2, M3 und M4 für ein Natriumkation stehen.

20 **[0077]** Tetranatrium-*N,N*-bis(carboxylatomethyl)-L-glutamat kann alternativ auch als Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure-tetranatriumsalz bezeichnet werden. Die L-Form trägt den Namen L-Tetranatrium-*N,N*-bis(carboxylatomethyl)-L-glutamat oder (S)-Glutaminsäure-*N,N*-diessigsäure-tetranatriumsalz, *N,N*-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure-tetranatriumsalz oder kurz GLDA- Na_4 und besitzt die CAS-Nummer 51981-21-6. Die INCI-Bezeichnung dieser Verbindung lautet TETRASODIUM GLUTAMATE DIACETATE.

25 **[0078]** Unter dem Handelsnamen Aquacid 2015 EX kann Tetrasodium *N,N*-bis(carboxymethyl)-L-glutamate beispielsweise von der Firma Aquapharm Chemicals käuflich erworben werden.

30 **[0079]** Von der Firma Akzo Nobel wird *N,N*-Bis(Carboxymethyl) glutaminsäure Tetranatriumsalz unter dem Handelsnamen Dissolvine GL PD S (CAS-Nummer 51981-21-6) kommerziell vertrieben.

[0080] GLDA besitzt ein stereogenes Zentrum. Sowohl die (S)-Form als auch die (R)-Form (bzw. sowohl die L-Form als auch die D-Form) sind erfindungsgemäß.

[0081] Ganz besonders bevorzugt wird GLDA in Form seines Tetranatriumsalzes im Konzentrat eingesetzt.

35 **[0082]** Besonders bevorzugte Salze der Komplexbildner (d) sind deren Alkalimetallsalze, insbesondere das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder das Tetranatriumsalz der Glutamatdiessigsäure (GLDA). Insbesondere wenn das Konzentrat das oder die Komplexbildner MGDA und/oder GLDA in Form der Trinatrium bzw. Tetranatriumsalze enthält, wird hierdurch die Ionenstärke im Konzentrat erhöht.

[0083] Aus der Literatur ist bekannt, dass monovalente und divalente Kationen stark die viskoelastischen Eigenschaften von wässrigen Xanthan-Lösungen beeinflussen können. Abhängig von der Konzentration der vorhandenen Ionen kann die Viskosität aufgrund der Ladungsabschirmung der elektrostatischen Abstoßung zwischen ionisierten Gruppen sinken.

40 **[0084]** Der Zusatz von einwertigen Ionen zu einer wässrigen Xanthanlösung kann einen größeren Einfluss auf die molekularen Eigenschaften von Xanthangummi ausüben. So kann das Vorhandensein der ionischen Ladungen bewirken, dass die Seitenketten des Xanthangummis in Richtung des Polymerrückgrats kollabieren. Vor diesem Hintergrund hat es sich als besonders wichtig erwiesen, die Einsatzmenge der Komplexe in Salzform (d) an die vorhandenen Mengen an Wasser (a) und Xanthan (b) anzupassen.

[0085] Es hat sich herausgestellt, dass insbesondere dann die Viskosität gut auf den gewünschten Bereich eingestellt werden konnte und sich auch nicht im Laufe der Lagerung nachteilig veränderte, wenn das Konzentrat das oder die Komplexbildner (d), insbesondere die Salze von Methylglycindiessigsäure (MGDA), und/oder Glutaminsäurediessigsäure (GLDA), in einem Mengenbereich von 5,3 bis 10,3 Gew.-% enthielt.

45 **[0086]** Ganz besonders bevorzugt sind das oder die Komplexbildner, insbesondere die Natriumsalze von MGDA und/oder GLDA, in einem Mengenbereich von 5,8 bis 9,7 Gew.-%, bevorzugt 6,4 bis 9,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,0 bis 9,3, noch weiter bevorzugt von 7,6 bis 9,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 8,0 bis 9,0 Gew.-% im Konzentrat enthalten.

50 **[0087]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,8 bis 9,7 Gew.-%, bevorzugt 6,4 bis 9,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,0 bis 9,3, noch weiter bevorzugt von 7,6 bis 9,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 8,0 bis 9,0 Gew.-% Komplexbildner (d) aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen enthält.

55 **[0088]** In einer explizit ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,8 bis 9,7 Gew.-%, bevorzugt 6,4 bis 9,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,0 bis 9,3, noch weiter bevorzugt von 7,6 bis 9,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt

von 8,0 bis 9,0 Gew.-% Komplexbildner (d) aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure Trinatriumsalz und Glutaminsäurediessigsäure Tetranatriumsalz enthält.

Zitronensäure und/oder Citrate

[0089] Zusätzlich zu dem oder den Komplexbildnern (d) enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat besonders bevorzugt Zitronensäure und/oder die Salze der Zitronensäure. Ein besonders gut geeignetes Salz der Zitronensäure ist Natriumcitrat, insbesondere Trinatriumcitrat, wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat.

[0090] Bevorzugt werden auch Kombinationen von Zitronensäure oder deren Salzen mit Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder deren Salzen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Kombination von Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Trinatriumcitrat.

[0091] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittelkonzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,7 bis 10,5 Gew.-%, bevorzugt 6,3 bis 10,1 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,3 bis 9,7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,3 bis 9,4 Gew.-% Zitronensäure und/oder deren Salze enthält.

[0092] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittelkonzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,7 bis 10,5 Gew.-%, bevorzugt 6,3 bis 10,1 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,3 bis 9,7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,3 bis 9,4 Gew.-% Natriumcitrat enthält.

Enzyme (e)

[0093] Das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. Maschinengeschirrspülmittel enthält mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase (e).

[0094] Enzyme werden zugesetzt, um die Reinigungsleistung zu erhöhen oder unter milderen Bedingungen (z. B. bei niedrigeren Temperaturen) die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Die Enzyme können in freier Form oder in chemisch oder physikalisch immobilisierter Form auf einem Träger oder in verkapselter Form verwendet werden.

[0095] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise Enzyme in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, z. B. der BCA-Methode oder der Biuret-Methode, bestimmt werden.

[0096] Unter den Proteasen werden die Proteasen vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, das Subtilisin DY, sowie die Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, die zu den Subtilasen, aber nicht mehr zu den Subtilisinen im engeren Sinne gehören.

[0097] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die Weiterentwicklungen der genannten Amylasen, die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbessert worden sind. Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die α -Amylasen aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948).

[0098] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins zur Verfügung gestellt, sondern in Form von stabilisierten, lager- und transportfähigen Zubereitungen. Zu diesen Fertigpräparaten gehören z. B. die durch Granulation, Extrusion oder Gefriertrocknung gewonnenen festen Zubereitungen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelartigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise maximal konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder anderen Hilfsstoffen ergänzt.

[0099] Alternativ können die Enzyme auch verkapselt werden, z.B. durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, z.B. solchen, bei denen die Enzyme in einem festen Gel eingeschlossen sind, oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei denen ein enzymhaltiger Kern mit einer wasser-, luft- und/oder chemikalienundurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. Im Falle von Deckschichten können zusätzlich andere Wirkstoffe wie Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente oder Farbstoffe aufgebracht werden. Solche Kapseln werden mit an sich bekannten Verfahren aufgebracht, zum Beispiel durch Schüttel- oder Walzgranulation oder im Wirbelschichtverfahren. Solche Granulate sind vorteilhaft staubarm, z.B. durch den Einsatz von polymeren Filmbildnern, und durch die Beschichtung lagerstabil.

[0100] Wie aus den vorangegangenen Ausführungen ersichtlich ist, macht das Enzymprotein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts herkömmlicher Enzympräparate aus. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylasezubereitungen enthalten zwischen 1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew.-% des Enzymproteins. Insbesondere werden solche Reinigungsmittel bevorzugt, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, und vor allem 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen

Enzympräparate.

[0101] Enthalten die Geschirrspülmittelformulierungen Enzyme, so enthalten sie diese vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 % des aktiven Enzymproteins, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung. Der Prozentsatz der Enzyme wird anhand der Masse des aktiven Enzymproteins pro Gewicht der Gesamtzusammensetzung berechnet.

[0102] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die maschinelle Geschirrspülmittelformulierung dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Amylasen in einer Menge von 0,05 bis 20 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise 0,10 bis 10 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung, am meisten bevorzugt 0,15 bis 2 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung umfasst.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Geschirrspülmittelformulierung ferner dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Proteasen in einer Menge von 0,1 bis 50 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise 0,2 bis 25 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung, 0,5 bis 10 mg aktivem Enzymprotein pro Gramm der Gesamtzusammensetzung umfasst.

[0104] Erfindungsgemäß werden bevorzugt Amylasen und Proteasen (e) eingesetzt.

[0105] Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Enzymstabilisatoren enthalten. Enzymstabilisatoren dienen dazu, Enzyme - insbesondere während der Lagerung - vor Schäden zu schützen, wie z.B. Inaktivierung, Denaturierung oder Zersetzung z.B. durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung.

[0106] Beispiele für Enzymstabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren, z. B. Benzamidin-hydrochlorid, Borax, Borsäure, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, darunter insbesondere Derivate mit aromatischen Gruppen, z. B. ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenylboronsäure, oder die Salze oder Ester der vorgenannten Verbindungen. Auch Peptid aldehyde, d. h. Oligopeptide mit reduziertem Kohlenstoffterminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren, werden zu diesem Zweck verwendet. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören u. a. Ovomucoid und Leupeptin. Spezifische, reversible Peptidinhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine von Proteasen und spezifische Peptidinhibitoren eignen sich ebenfalls für diesen Zweck. Weitere Beispiele für Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren bis hin zu C12-Carbonsäuren, wie zum Beispiel Bernsteinsäure. Auch endständig verkappte Fettsäureamidalkoxylate sind als Enzymstabilisatoren geeignet. Ein guter Stabilisator für Proteasen ist auch Calciumchlorid.

Calciumchlorid

[0107] Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften des Konzentrats hat es sich weiterhin als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das Konzentrat Calciumchlorid zur Stabilisierung der Protease (e) enthält.

[0108] Ähnlich wie monovalente Salze können auch divalente Salze wie Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid in Wasser die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Gruppen des Xanthans reduzieren, was letztendlich zu einer Reduzierung der Viskosität des Konzentrats führen kann. Aus diesem Grund wird auch Calciumchlorid bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Konzentrat eingesetzt. Besonders gut geeignete Einsatzmengen an Calciumchlorid sind 0,23 bis 0,60 Gew.-%, bevorzugt 0,26 bis 0,55 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,27 bis 0,45 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,29 bis 0,36 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,31 bis 0,40 Gew.-%, wobei diese Mengen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats bezogen sind.

[0109] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 0,23 bis 0,60 Gew.-%, bevorzugt 0,26 bis 0,55 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,27 bis 0,45 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,29 bis 0,36 Gew.-% Calciumchlorid enthält.

phosphatfreies und bleichmittelfreies Konzentrat

[0110] Das erfindungsgemäße Konzentrat ist besonders bevorzugt im wesentlichen phosphatfrei. Unter "phosphatfrei" ist hier zu verstehen, dass das Reinigungsmittel im Wesentlichen frei von Phosphat ist (einschließlich Orthophosphat, Polyphosphat und/oder Pyrophosphat), insbesondere mit Phosphaten in einer Menge von weniger als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0111] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass die jeweilige Verbindung zwar prinzipiell enthalten sein kann, dann aber in einer Menge vorliegt, die eine Funktion der anderen Bestandteile nicht beeinträchtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von" einer bestimmten Verbindung vorzugsweise ein Gesamtgewicht von weniger als 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,001 Gew.-%, insbesondere frei von dieser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verstanden.

[0112] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen frei von Phosphaten ist.

[0113] Die erfindungsgemäße Reinigungszusammensetzung ist im Wesentlichen frei von Bleichmitteln. Dies bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die Zusammensetzungen weniger als 0,1 Gew.-% an Percarbonatsalzen, Alkali-

pochlorit, Wasserstoffperoxid und deren Vorstufen enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen weniger als 0,01 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,001 Gew.-% dieser Komponenten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0114] Unter "bleichmittelfrei" ist hier zu verstehen, dass das Reinigungsmittel im Wesentlichen frei von Wirkstoffen ist, die in der Lage sind, Bleichmittel, insbesondere peroxidhaltige Verbindungen, hypohalogenierte Verbindungen oder H₂O₂ an die Waschflotte in einer automatischen Geschirrspülmaschine abzugeben. In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet "bleichmittelfrei", dass die Zusammensetzung Bleichmittelverbindungen (Verbindungen, die Bleichmittel freisetzen) in einer Menge von weniger als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

[0115] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Konzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen frei von Bleichmitteln ist.

Sulfo polymere

[0116] Auch wenn das erfindungsgemäße Konzentrat bevorzugt größtenteils biologisch abbaubar ist, so kann es zur Verbesserung der dispergierenden Eigenschaften doch mindestens ein Sulfopolymer enthalten.

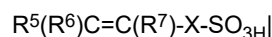
[0117] Als Sulfopolymer kann beispielsweise ein copolymeres Polysulfonat, wie hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt werden. Derartige Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0118] Copolymeres Polysulfonate können neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren enthalten.

[0119] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH, substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ stehen, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

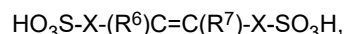
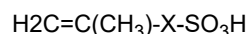
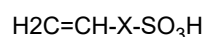
[0120] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citracon-säure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0121] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen gerad-kettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoff-atomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0122] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0123] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid,

Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0124] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um die Sulfo-polymere, die Misch-polymere (Copolymere, Terpolymere) aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure (als Monomere) mit gegebenenfalls noch anderen Monomeren, insbesondere wie oben beschrieben, ausgewählt sind. Solche Polymere sind

beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol 590® oder Acusol® 588 von Dow Chemical, erhältlich.

[0125] Auch das unter dem Handelsnamen erhältliche Acusol 902 N (Acrylsäure Natriumsalz Polymer, terminiert mit Natriumsulfonat, CAS-Nr. 68479-09-4) das von der Firma Dow Chemical kommerziell bezogen werden kann, ist sehr gut geeignet.

[0126] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann.

[0127] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäure-gruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0128] Die Molmasse der bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte flüssige Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol⁻¹ aufweisen.

[0129] Auch das oder die Sulfopolymere sind bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Konzentrat enthalten. Es hat sich als besonders bevorzugt herausgestellt, wenn das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat bzw. Maschinengeschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht-2,0 bis 3,7 Gew.-%, bevorzugt 2,3 bis 3,7 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,6 bis 3,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,9 bis 3,3 Gew.-% Sulfopolymer(e) enthält.

[0130] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittelkonzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 2,0 bis 3,7 Gew.-%, bevorzugt 2,3 bis 3,7 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,6 bis 3,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,9 bis 3,3 Gew.-% Sulfopolymer(e) enthält.

weitere optionale Inhaltsstoffe im Konzentrat

[0131] Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat bzw. Maschinengeschirrspülmittel optional auch noch einen oder mehrere weitere Inhaltsstoffe enthalten, die beispielsweise ausgewählt sein können aus der Gruppe aus Buildern, Gerüststoffen, pH-Stellmitteln, kationischen Polymeren, anionischen Homo- oder Copolymeren der (Meth)Acrylsäure, Korrosions-inhibitoren, Duftstoffen, Schauminhibitoren, Farbstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0132] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittelkonzentrat dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe aus Buildern, Gerüststoffen, pH-Stellmitteln, kationischen Polymeren, amphoteren Polymeren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffen, Schauminhibitoren, Farbstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen enthält.

[0133] Gut geeignete Builder und/oder Cobuilder die verwendet werden können, sind insbesondere wasserlösliche oder wasserunlösliche Stoffe, deren Hauptaufgabe in der Bindung von Calcium- und Magnesiumionen besteht. Die erfindungsgemäßen Ausdrücke "Builder" und "Cobuilder" umfassen nicht Zitronensäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salze. Builder und/oder Cobuilder können niedermolekulare Carbonsäuren und deren Salze sein, wie z. B. Alkalimetallmalonate, Fettsäuresulfonate, Glucosäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxy-succinate, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat und α-Hydroxypropionsäure.

[0134] Weitere Gerüststoffe, die in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittelformulierungen verwendet werden können, sind Carbonate und Kohlenwasserstoffe, von denen die Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt werden.

[0135] Es können Homo- oder Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure verwendet werden. Geeignete Comonomere sind insbesondere monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid. Comonomere mit Sulfonsäuregruppen, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Allylsulfonsäure und Vinylsulfonsäure, sind ebenfalls geeignet. Hydrophobe Comonomere sind ebenfalls geeignet, wie z. B. Isobuten, Diisobuten, Styrol, Alpha-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen. Hydrophile Monomere mit Hydroxyfunktion oder Alkylenoxidgruppen können ebenfalls als Comonomere verwendet werden.

[0136] Zu nennen sind beispielsweise: Allylalkohol und Isoprenol sowie deren Alkoxylate und Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat. Darüber hinaus können Pfropfpolymere auf der Basis von abgebauter Stärke und den oben genannten Monomeren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Co-

builder verwendet werden.

[0137] Die hier in Betracht gezogenen Formulierungen von Reinigungsmitteln können ein oder mehrere von den Tensiden der Gruppe (c) verschiedene Tenside von enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus anionischen Tensiden, kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden besteht. Auch Kombinationen der oben genannten Arten von Tensiden sind denkbar.

[0138] Zur Verhinderung von Glaskorrosion, die sich durch Trübungen, Schillern, Schlieren und Linien auf den Gläsern bemerkbar macht, werden vorzugsweise Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren sind z. B. Magnesium-, Zink- und Wismutsalze und -komplexe sowie Polyethylenimin.

[0139] Als Korrosionsinhibitoren können u.a. Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, Benzotriazole, Bisbenzotriazole, Aminotriazole, Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe verwendet werden, sofern sie ökologisch verträglich sind.

[0140] Andere Beispiele für Enzymstabilisatoren sind Natriumsulfit, reduzierende Zucker und Kaliumsulfat. Ein weiteres Beispiel für einen geeigneten Enzymstabilisator ist Sorbitol.

[0141] Organische Lösungsmittel können ebenfalls vorhanden sein, sind aber vorzugsweise auf eine Menge von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, begrenzt. Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind Propandiol, Glycerin und/oder Sorbitol. Diese Mengen an organischen Lösungsmitteln tragen zur Rieselfähigkeit sowie zur Stabilisierung der Wirkstoffe bei.

[0142] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Geschirrspülmittelzusammensetzung ein oder mehrere organische Lösungsmittel, die aus der Gruppe von Sorbit, Glycerin und/oder Propandiol ausgewählt sind. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung aus der Gruppe von Sorbit, Glycerin und/oder Propandiol.

[0143] Die erfindungsgemäße Geschirrspülmittelformulierung ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen pH-Wert von 7,0 bis 11,5 bei 20 °C aufweist. Der pH-Wert wird im Produkt selbst gemessen. Ein geeignetes Messgerät ist z. B. eine herkömmliche pH-Elektrode.

[0144] Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in flüssigen Geschirrspülmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0145] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid- Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0146] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0147] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacryl-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0148] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0149] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in flüssigen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels.

[0150] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoff- verbindun-

gen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0151] Das flüssige Geschirrspülmittel kann mindestens einen Alkohol, insbesondere einen mehrwertigen Alkohol enthalten. Derartige mehrwertige Alkohole können bei geringer Wassermenge, insbesondere bei einer Begrenzung der Wassermenge auf 20 Gew.-%, die Einarbeitung anderer Bestandteile in eine flüssige Geschirrspülmittelformulierung ermöglichen.

[0152] Der mehrwertige Alkohol ist vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propandiol und Mischungen daraus. Ein weiterer gut geeigneter Alkohol, der auch antimikrobielle Eigenschaften besitzt, ist Phenoxy-ethanol.

Viskosität des Reinigungsmittelkonzentrats

[0153] Durch die Verwendung der zuvor beschriebenen Bestandteile (a) bis (e) in ihren definierten Mengenbereichen konnte ein Reinigungsmittelkonzentrat entwickelt werden, das trotz Reduzierung seines Wassergehalts stabil auf den gewünschten Viskositätsbereich eingestellt werden konnte und in besonders homogener Form ohne das Auftreten von Phasentrennungen oder Sedimentationen vorlag. Die Portionierung und Homogenisierung war besonders dann gut möglich, wenn das Konzentrat eine Viskosität von 2000 bis 6000 mPas, bevorzugt von 2200 bis 5500 mPas, weiter bevorzugt von 2400 bis 5000 mPas, noch weiter bevorzugt von 2600 bis 4500 mPas und ganz besonders bevorzugt von 3000 bis 4000 mPas besaß (gemessen mit Brookfield LVDV II+ Viskosimeter bei 20 °C, Spindel Nr. 31, 6 Umdrehungen pro Minute).

[0154] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittelkonzentrat daher dadurch gekennzeichnet, dass es eine Viskosität von 2000 bis 6000 mPas, bevorzugt von 2200 bis 5500 mPas, weiter bevorzugt von 2400 bis 5000 mPas, noch weiter bevorzugt von 2600 bis 4500 mPas und ganz besonders bevorzugt von 3000 bis 4000 mPas besitzt (gemessen mit Brookfield LVDV II+ Viskosimeter bei 20 °C, Spindel Nr. 31, 6 Umdrehungen pro Minute).

Verwendung

[0155] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines bei 20 °C flüssigen Reinigungsmittelkonzentrats für die Reinigung von Geschirr. Die Zusammen-setzungen werden vorzugsweise in Geschirrspülmaschinen und/oder Geschirrspülautomaten verwendet. Unter "Geschirr" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Teller, Tassen, Bestecke, Gläser, Vorratsbehälter, Kochutensilien (Kochgeschirr) und dergleichen verstanden.

[0156] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines Reinigungsmittelkonzentrats, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart wurde, zum maschinellen Geschirrspülen.

Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen

[0157] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr, vorzugsweise in einem Geschirrspülautomaten, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt mindestens ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittelkonzentrat, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart ist, verwendet wird. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Geschirr in einem Geschirrspülautomaten, bei dem das Mittel während der Ausführung eines Spülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlauf des Hauptspülgangs in das Innere eines Geschirrspülautomaten eingebracht wird. Die Abgabe oder Einführung des Mittels in das Innere der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch aus der Dosierkammer in das Innere der Geschirrspülmaschine abgegeben. Die Dosierung erfolgt hierbei durch den Anwender, der das Konzentrat aus einer für die mehrfache Anwendung ausgelegten Vorratsflasche oder eines Vorratsgefäßes in diese Dosierkammer gießt.

[0158] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, bei welchem ein flüssiges Reinigungsmittelkonzentrat, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart wurde, aus einem für die Mehrfachanwendung geeigneten Vorratsbehälter, bevorzugt einer Vorratsflasche, in die hierfür vorgesehene Vorrichtung eines Geschirrspülers dosiert wird.

[0159] In verschiedenen Ausführungsformen der Offenbarung beträgt die (Wasch-)Temperatur bei solchen Geschirrspülverfahren vorzugsweise 50°C oder weniger, besonders bevorzugt 45°C oder weniger, noch bevorzugter 40°C oder weniger.

[0160] Für die Beschreibung der erfindungsgemäßen Verwendung und Verfahren gilt mutatis mutandis das zum

erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkonzentrat gesagt.

Beispiele:

- 5 **[0161]** Die Zusammensetzungen 1 bis 4 wurden unter Verwendung der in Tabelle 1 zusammengefassten Komponenten hergestellt, wobei sich die Mengen der Wirkstoffe in Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beziehen, sofern nicht anders angegeben.

Tabelle 1:

10	Komponente	1 (Gew.-%) Vergleich	2 (Gew.-%)	3 (Gew.-%)	4 (Gew.-%) Vergleich
	Farbstoff	0,01	0,01	0,01	0,01
	Xanthan	0,52	0,75	0,87	1,05
15	anionisches Dispergierpolymer (Sulfopolymer)	1,92	2,75	3,21	3,85
	Calciumchlorid	0,21	0,29	0,34	0,41
20	MGDA Trinatriumsalz, (Methylglycindiessigsäure, Trinatriumsalz)	5,20	7,43	8,67	10,40
	Natriumcitrat Dihydrat	5,50	7,86	9,17	11,00
	Phenoxyethanol	0,50	0,71	0,83	1,00
25	schwach schäumendes nichtionisches Tensid (Hydroxymischether)	1,90	2,71	3,17	3,80
	kationisches Klarspülpolymer	0,10	0,15	0,17	0,20
	Ameisensäure	0,86	1,22	1,43	1,71
30	Amylase (bezogen auf die Menge aktives Protein)	0,02	0,02	0,02	0,02
	Protease (bezogen auf die Menge aktives Protein)	0,2	0,2	0,2	0,2
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
35					
	Wassergehalt	83 Gew.-%	76 Gew.-%	72 Gew.-%	66 Gew.-%
40	Gewichtsverhältnis Wasser (a) / Xanthan (b)	160	101	83	63

[0162] Der pH-Wert der unverdünnten flüssigen Konzentrate wurde jeweils durch Zugabe von Ameisensäure auf einen Wert von 7,8 (bei 20 °C) eingestellt.

45 **[0163]** Jeweils 100 g des Konzentrats wurden in ein Glasgefäß mit Schraubdeckel gefüllt und für 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Nach dieser Lagerzeit wurde die Stabilität der Formulierungen visuell bewertet.

[0164] Die Zusammensetzung des Beispiels 1 ist homogen und stabil, stellt aber kein Konzentrat im Sinne der vorliegenden Anmeldung dar.

50 **[0165]** Die Zusammensetzungen der Beispiele 2 und 3 sind Konzentrate, die auch nach einer Lagerzeit von 4 Wochen stabil, fließfähig und homogen blieben. Die Beispielzusammensetzung 3 konnte am stärksten aufkonzentriert werden, war aber immer noch stabil und homogen.

[0166] Die Zusammensetzung des Beispiels 4 ist ein Konzentrat. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen waren auf dem Boden des Glasgefäßes klumpige Ablagerungen sichtbar. Diese Zusammensetzung hat sich als nicht stabil herausgestellt.

55

Patentansprüche

1. Reinigungsmittelkonzentrat, das bei 20 °C flüssig ist und welches - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats

- enthält

- (a) 38 bis 82 Gew.-% Wasser,
- (b) 0,55 bis 0,95 Gew.-% Xanthan,
- (c) 2,0 bis 3,7 Gew.-% nichtionische Tenside,
- (d) 5,3 bis 10,3 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen, und
- (e) mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase.

2. Reinigungsmittelkonzentrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats -

- (a) 45 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 79 Gew.-%, weiter bevorzugt 65 bis 78 Gew.-% und besonders bevorzugt 69 bis 77 Gew.-% Wasser enthält.

3. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - (b) 0,60 bis 0,90 Gew.-%, bevorzugt 0,65 bis 0,90 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,70 bis 0,90 und ganz besonders bevorzugt 0,80 bis 0,90 Gew.-% Xanthan enthält.

4. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis aus dem im Konzentrat enthaltenen Wasser (a) zu Xanthan (b), d.h. das Gewichtsverhältnis (a)/(b), im Bereich von 60 bis 140, bevorzugt im Bereich von 65 bis 130, weiter bevorzugt im Bereich von 70 bis 120 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 75 bis 105 liegt.

5. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 2,2 bis 3,6 Gew.-%, bevorzugt 2,4 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2,6 bis 3,4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,8 bis 3,3 Gew.-% nichtionische Tenside (c) enthält.

6. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,8 bis 9,7 Gew.-%, bevorzugt 6,4 bis 9,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,0 bis 9,3, noch weiter bevorzugt von 7,6 bis 9,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 8,0 bis 9,0 Gew.-% Komplexbildner (d) aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen enthält.

7. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 5,7 bis 10,5 Gew.-%, bevorzugt 6,3 bis 10,1 Gew.-%, weiter bevorzugt von 7,3 bis 9,7 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 8,3 bis 9,4 Gew.-% Zitronensäure und/oder deren Salze enthält.

8. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 0,23 bis 0,60 Gew.-%, bevorzugt 0,26 bis 0,55 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,27 bis 0,45 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,29 bis 0,36 Gew.-% Calciumchlorid enthält.

9. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es im Wesentlichen frei von Phosphaten ist.

10. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es im Wesentlichen frei von Bleichmitteln ist.

11. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats - 2,0 bis 3,7 Gew.-%, bevorzugt 2,3 bis 3,7 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,6 bis 3,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,9 bis 3,3 Gew.-% Sulfopolymer(e) enthält.

12. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe aus Buildern, Gerüststoffen, pH-Stellmitteln, kationischen Polymeren, anionischen Homo- oder Copolymeren der (Meth)Acrylsäure, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffen, Schaum-inhibitoren, Farbstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen enthält.

13. Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Viskosität

EP 4 574 945 A1

von 2000 bis 6000 mPAs, bevorzugt von 2200 bis 5500 mPas, weiter bevorzugt von 2400 bis 5000 mPas, noch weiter bevorzugt von 2600 bis 4500 mPas und ganz besonders bevorzugt von 3000 bis 4000 mPas besitzt (gemessen mit Brookfield LVDV II+ Viskosimeter bei 20 °C, Spindel Nr. 31, 6 Umdrehungen pro Minute).

- 5 **14.** Verwendung eines Reinigungsmittelkonzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum maschinellen Geschirrspülen.
- 10 **15.** Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, bei welchem ein flüssiges Reinigungsmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13 aus einem für die Mehrfachanwendung geeigneten Vorratsbehältnis, bevorzugt einer Vorratsflasche, in die hierfür vorgesehene Vorrichtung eines Geschirrspülers dosiert wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 20 6998

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	EP 4 386 071 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; BASF SE [DE]) 19. Juni 2024 (2024-06-19) * Tabelle 1, Formulierung III, Anspruch 1, Absatz [0146] *	1,2, 5-10,12, 14	INV. C11D1/66 C11D3/22 C11D3/33 C11D3/386 C11D17/00
X	US 2019/161706 A1 (WATSON DOUGLAS ROBERT [CA]) 30. Mai 2019 (2019-05-30)	1-7,9-15	ADD.
Y	* Beispiel 7, Tabelle 5 i.V.m. Tabelle 1 in Absatz [0050]; Absätze [0007], [0018], [0020], [0022]-[0026], [0027], [0028], [0030], [0031], [0036], [0054], [0055], [0067] *	7,8	C11D1/72
X	DE 10 2015 210828 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 15. Dezember 2016 (2016-12-15)	1-6,8-15	
Y	* Beispiel 1, Tabelle 1, Rez. 44; Absätze [0025], [0040], [0041], [0070], [0088], [0089], [0116], [0120], [0121], [0132] *	7,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		24. März 2025	Engelskirchen, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 24 20 6998

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-2025

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	EP 4386071 A1	19-06-2024	EP 4386071 A1	19-06-2024
			WO 2024126473 A1	20-06-2024
	-----		-----	
	US 2019161706 A1	30-05-2019	KEINE	
	-----		-----	
20	DE 102015210828 A1	15-12-2016	DE 102015210828 A1	15-12-2016
			WO 2016198446 A1	15-12-2016
	-----		-----	
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102017223276 A1 [0005]
- WO 2016041851 A1 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CHEMICAL ABSTRACTS, 29578-05-0 [0070]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 164462-16-2 [0073]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 51981-21-6 [0077]
[0079]