

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. Februar 2014 (27.02.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/030097 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2013/056605

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. August 2013 (13.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102012215107.9 24. August 2012 (24.08.2012) DE

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): BASF SCHWEIZ AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(71) Anmelder (nur für MN): BASF (CHINA) COMPANY LIMITED [CN/CN]; 300 Jiangxinsha Road, Shanghai, 200137 (CN).

(72) Erfinder: EITING, Thomas; Im Besental 15, 40589 Düsseldorf (DE). MUßMANN, Nina; Am Kuhbusch 109, 47877 Willich (DE). BENDA, Konstantin; Kronprinzenstrasse 131, 40589 Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE). O'CONNELL, Timothy; Peter-Roos-Strasse 16, 40547 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

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

(54) Title: SOLID DISHWASHING DETERGENT WITH IMPROVED PROTEASE PERFORMANCE

(54) Bezeichnung : FESTES GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT VERBESSERTER PROTEASELEISTUNG

(57) Abstract: The aim is to improve detergency, in particular on custard stains, in an essentially solid dishwashing detergent. This is accomplished with an essentially solid dishwashing detergent which comprises a protease which comprises an amino acid sequence which is at least 80% identical to the amino acid sequence given in SEQ ID NO. 1 and which has the amino acid glutamic acid (E) or aspartic acid (D) at position 99 in the count according to SEQ ID NO. 1.

(57) Zusammenfassung: Bei einem im wesentlichen festen Geschirrspülmittel soll die Reinigungsleistung, insbesondere an Puddinganschmutzungen, verbessert werden. Dies gelingt mit einem im wesentlichen festen Geschirrspülmittel, das eine Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist, umfasst.



WO 2014/030097 A2

## Festes Geschirrspülmittel mit verbesserter Proteaseleistung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Geschirrspülmittel. Die Erfindung betrifft insbesondere vordosierte, im wesentlichen feste Geschirrspülmittel, die Proteasen  
5 enthalten, sowie Verfahren, in denen derartige Mittel angewendet werden. Die Erfindung betrifft ferner Verwendungen derartiger Mittel.

Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der  
10 Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung erlangt. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tabletten, angeboten. Zunehmend werden sie dem Verbraucher in vordosierter Form zur  
15 Verfügung gestellt, so dass der Verbraucher nicht mehr eigenständig dosieren muss, sondern üblicherweise lediglich eine vordosierte Einheit des Mittels für einen Reinigungsgang in der Maschine vorlegen muss.

Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungsleistung dieser Mittel. Bestimmte Anschmutzungen, insbesondere  
20 Puddinganschmutzungen und diesbezüglich in besonderem Maße eingebrannte Puddinganschmutzungen, stellen jedoch hartnäckige Anschmutzungen dar, die oftmals nicht zufrieden stellend entfernt werden. Moderne Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, genügen im Hinblick auf die Beseitigung von derartigen  
25 Anschmutzungen oft nicht den gestellten Anforderungen. Es besteht daher weiterhin Bedarf an Geschirrspülmitteln und hierunter insbesondere an maschinellen Geschirrspülmitteln, die solche Anschmutzungen zuverlässig entfernen. Dies gilt in besonderem Maße für vordosierte, im wesentlichen feste Konfektionierungen derartiger Mittel.

In der europäischen Patentschrift EP 1921147 B1 sind Proteasen offenbart, die neben  
30 Waschmitteln auch für die maschinelle Reinigung von harten Oberflächen, beispielsweise Geschirr, eingesetzt werden können. Diese Proteasen zeichnen sich dadurch aus, dass sie an Position 99 neben weiteren Aminosäuren die Aminosäure Glutaminsäure (Glu, E) aufweisen können. Entsprechende Proteasen sind in den Offenlegungsschriften WO 2011/032988, WO 2011/141358, WO 2012/080201 und WO 2012/080202 als  
35 reinigungsaktive Komponente entsprechender Mittel offenbart, allerdings lediglich für flüssige Zusammensetzungen, insbesondere Waschmittel. Der Einsatz entsprechender Proteasen in vordosierten, im wesentlichen festen Geschirrspülmitteln geht aus dem Stand der Technik nicht hervor.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, vordosierte, im wesentlichen feste  
40 Geschirrspülmittel mit einer verbesserten Reinigungsleistung an Puddinganschmutzungen, insbesondere eingebrannten Puddinganschmutzungen, bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein vordosiertes, im wesentlichen festes Geschirrspülmittel umfassend eine Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass derartige Geschirrspülmittel, die solche Proteasen umfassen, eine sehr gute Reinigungsleistung aufweisen und folglich eine sehr gute Reinigungsleistung an hartnäckigen Anschmutzungen, insbesondere an Puddinganschmutzungen und diesbezüglich in besonderem Maße an eingebrannten Puddinganschmutzungen, zeigen. Bevorzugte Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Mittel zeigen solche vorteilhaften Reinigungsleistungen auch bei niedrigen Temperaturen und/oder bei kurzen Spülgängen. Eine niedrige Temperatur im Sinne der Erfindung liegt vorzugsweise zwischen 10°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 45°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 40°C vor. Ein kurzer Spülgang dauert vorzugsweise maximal 60 Minuten, 45 Minuten oder lediglich maximal 30 Minuten.

Die Reinigungsleistung beschreibt das Vermögen eines Geschirrspülmittels, insbesondere eines maschinellen Geschirrspülmittels, eine vorhandene Anschmutzung teilweise oder vollständig zu entfernen. Im Rahmen der Erfindung weist sowohl das Geschirrspülmittel, welches die Protease umfasst bzw. die durch dieses Mittel gebildete Reinigungsflotte, als auch die Protease selbst eine jeweilige Reinigungsleistung auf. Die Reinigungsleistung des Enzyms trägt somit zur Reinigungsleistung des Mittels bzw. der durch das Mittel gebildeten Reinigungsflotte bei.

Unter Reinigungsflotte wird diejenige das Geschirrspülmittel enthaltende Gebrauchslösung verstanden, die auf die harten Oberflächen einwirkt und damit mit den auf den harten Oberflächen vorhandenen Anschmutzungen in Kontakt kommt. Üblicherweise entsteht die Reinigungsflotte, wenn der Reinigungsvorgang beginnt und das Geschirrspülmittel beispielsweise in einer Spülmaschine oder in einem anderen geeigneten Behältnis mit Wasser verdünnt wird.

Ein vordosiertes Geschirrspülmittel umfasst jede Konfektionierungsform, die derart ausgestaltet ist, dass der Verbraucher vor einem Spülgang keine Dosierung mehr vornehmen muss. Das Mittel wird dem Verbraucher daher vorzugsweise portioniert zur Verfügung gestellt, insbesondere derart, dass er nur eine Portionierung des Mittels vor einem Reinigungsvorgang bereitstellen muss. Das vordosierte Mittel liegt daher in Form von vorgefertigten Dosiereinheiten vor. Eine besonders bevorzugte Vordosierung ist eine Tablette. Eine weitere besonders bevorzugte Vordosierung ist beispielsweise eine definierte Pulvermenge, die in einer Verpackungseinheit bereitgestellt wird. Beispielsweise wird die

für den Spülgang benötigte Pulvermenge von einer wasserlöslichen Folie umschlossen, die sich zu Beginn des Spülvorganges auflöst und das Geschirrspülmittel dann freigibt. Derartige Konfektionierungen werden oftmals als „Pouches“ bezeichnet.

- 5 Das Geschirrspülmittel ist im wesentlichen fest. Das bedeutet, dass das Geschirrspülmittel zwar flüssige Anteile enthalten kann, aber nicht überwiegend flüssig ist, sondern im Gesamtbild ein nichtflüssiges Erscheinungsbild aufweist. Üblicherweise enthält das Mittel weniger als 50 Gew.-% flüssige Anteile. Zunehmend bevorzugt enthält das Mittel weniger als 60 Gew.-%, weniger als 70 Gew.-%, weniger als 80 Gew.-%, weniger als 85 Gew.-%, 10 weniger als 90 Gew.-%, weniger als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 99 Gew.-% flüssige Anteile. Ganz besonders bevorzugt enthält es nur feste Anteile. Feste Anteile umfassen diesbezüglich jede feste Konfektionierungsform, beispielsweise Pulver, Granulate, Extrudate oder Tabletten oder sonstige Formkörper.
- 15 Die in einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltene Protease umfasst eine Aminosäuresequenz, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist. Zunehmend bevorzugt ist die Aminosäuresequenz zu mindestens 81%, 82%, 20 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98% und ganz besonders bevorzugt zu 99% identisch zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz. SEQ ID NO. 1 ist die Sequenz der reifen (maturen) alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483, die offenbart ist in der internationalen Patentanmeldung WO 92/21760, und auf deren Offenbarung hiermit ausdrücklich Bezug 25 genommen wird.

Eine erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Protease weist eine Aminosäuresequenz auf, die in Positionen 1-98 und 100 bis 269 mit SEQ ID NO. 1 übereinstimmt und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure 30 Glutaminsäure (E) aufweist. Eine derartige Protease ist in SEQ ID NO. 2 angegeben.

Eine weitere erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Protease weist eine Aminosäuresequenz auf, die in Positionen 1-98 und 100 bis 269 mit SEQ ID NO. 1 übereinstimmt und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure 35 Asparaginsäure (D) aufweist. Eine derartige Protease ist in SEQ ID NO. 3 angegeben.

Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Solch ein Vergleich erfolgt dadurch, dass ähnliche Abfolgen in den Nukleotidsequenzen oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Dieser 40 Sequenzvergleich erfolgt vorzugsweise basierend auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish,

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

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

In einer weiteren Ausführungsform dieses Erfindungsgegenstandes ist das Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass die Protease eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz wie vorstehend

angegeben identisch ist und die aus einer Protease gemäß SEQ ID NO. 1 durch ein- oder mehrfache konservative Aminosäuresubstitution erhalten wird bzw. erhältlich ist, wobei die Protease an Position 99 noch immer eine der für diese Position vorgesehenen Aminosäuren aufweist wie vorstehend beschrieben. Der Begriff "konservative Aminosäuresubstitution" bedeutet den Austausch (Substitution) eines Aminosäurerestes gegen einen anderen Aminosäurerest, wobei dieser Austausch nicht zu einer Änderung der Polarität oder Ladung an der Position der ausgetauschten Aminosäure führt, z. B. der Austausch eines unpolaren Aminosäurerestes gegen einen anderen unpolaren Aminosäurerest. Konservative Aminosäuresubstitutionen im Rahmen der Erfindung umfassen beispielsweise: G=A=S, I=V=L=M, D=E, N=Q, K=R, Y=F, S=T, G=A=I=V=L=M=Y=F=W=P=S=T.

Ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel enthält die Protease zunehmend bevorzugt in einer Menge von  $1 \times 10^{-8}$ -10 Gew.-%, von 0,00001-2 Gew.-%, von 0,001-1 Gew.-%, von 0,007 bis 0,8 Gew.-%, von 0,025 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,04 bis 0,38 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtproteingehalt der Protease. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

Die Protease kann ferner an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. In der Reinigungsflotte, also unter Anwendungsbedingungen, wird das Enzym dann freigesetzt und kann seine katalytische Wirkung entfalten.

Eine weitere Ausführungsform erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel umfasst ferner einen Bleichaktivator. Bei diesen Stoffen handelt es sich vorzugsweise um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-

triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  (OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

Ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel umfasst in einer solchen weiteren Ausgestaltung ferner eine Wasserstoffperoxidquelle. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefern bzw. liefern können. Bei der Wasserstoffperoxidquelle handelt es sich vorzugsweise um ein Bleichmittel, wobei Sauerstoffbleichmittel erfindungsgemäß bevorzugt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Vorzugsweise ist die Wasserstoffperoxidquelle in einer Menge von 2-30 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 4-25 Gew.-%, von 5-20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 6-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten, jeweils bezogen auf

das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

5

Besonders bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel sind folglich dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN), und

10

die Wasserstoffperoxidquelle Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat oder Natriumperboratmonohydrat oder eine Kombination hiervon ist. Ganz besonders bevorzugt ist der Bleichkatalysator ein Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), insbesondere  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ , oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) oder eine Mischung hieraus, und die Wasserstoffperoxidquelle Natriumpercarbonat. In den genannten Kombinationen liegen der Bleichkatalysator und die Wasserstoffperoxidquelle vorzugsweise in den vorstehend jeweils genannten Mengen vor.

15

20

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, können ferner Bleichaktivatoren enthalten, beispielsweise um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

25

30

Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen von 0,1-10 Gew.-%, insbesondere 0,1-8 Gew.-%, besonders 2-8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2-6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei einem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel um ein maschinelles Geschirrspülmittel. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülvorgang eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die

40

erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

- 5 An maschinell gespültes Geschirr werden häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Moderne maschinelle
- 10 Geschirrspülmittel erfüllen diese Anforderungen durch die Integration reinigender und/oder pflegender und/oder wasserenthärtender und/oder klarspülaktiver Wirkstoffe und sind dem Verbraucher beispielsweise als „2in1“- oder „3in1“ Geschirrspülmittel bekannt. Als für den Reinigungs- wie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der
- 15 Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Geschirrspülmittel dadurch
- 20 gekennzeichnet, dass es als rieselfähiges Pulver oder als Formkörper, insbesondere als Tablette, vorliegt.

- Ein rieselfähiges Pulver weist vorzugsweise ein Schüttgewicht von 300 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 500 g/l bis 900 g/l oder 600 g/l bis 850 g/l, auf.

- 25 Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel, liegen vorzugsweise in Form eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette, vor. Bei dem Formkörper kann es sich aber beispielsweise auch um ein Granulat handeln, das in einem Beutel oder einer Gießform
- 30 enthalten ist.

- Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt sind insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in
- 35 Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, sind besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

- 40 Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für

einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

- 5 Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

10

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten, weisen in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung auf.

- 15 Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein  
20 einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

- Die Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper, insbesondere der Reinigungsmitteltabletten, erfolgt bevorzugt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten wird das  
25 Vorgemisch in einer so genannten Matrice zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im Folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

30

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Die Minimierung von Gewichtsschwankungen kann auf folgende Weise erzielt werden:

- 35 - Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen  
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors  
- Große Füllschuhe  
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors  
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe  
40 - Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Die zur Tablettierung vorgesehen Inhaltsstoffe können in Form eines gemeinsamen teilchenförmigen Vorgemisches zeitgleich oder in Form einzelner, separater Pulver oder Granulate zeitlich versetzt oder zeitgleich in die Matrice eingefüllt werden, wobei die Dosierung eines vorgefertigten teilchenförmigen Vorgemisches bevorzugt ist.

5

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich zur Herstellung der Formkörper eingesetzte Granulate besonders gut verpressen lassen. So können vorzugsweise unter Anwendung einer Presskraft von 40 bis 65 kN, besonders bevorzugt von 48 bis 60 kN, Kompaktate mit einer Härte im Bereich von 150 bis 250 N, insbesondere im Bereich von 200 bis 230 N erhalten werden, die darüber hinaus ein besonders gutes Rieselverhalten aufweisen. Die Granulate lassen sich somit vorzugsweise mit relativ geringer Presskraft zu Kompaktaten mit relativ hoher Härte verpressen, die darüber hinaus vorzugsweise ein sehr gutes Rieselverhalten aufweisen. Entsprechend ist es umgekehrt von Vorteil, dass zur Herstellung von Kompaktaten geringerer Härte vorzugsweise eine geringere Presskraft aufgewandt werden muss, als zur Herstellung üblicher Kompaktate.

10

15

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, insbesondere Formkörper, enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Polyvinylpyrrolidon-Partikel. Diese Partikel erleichtern unter anderem den Zerfall der Formkörper und dienen insofern als Desintegrationshilfsmittel bzw. Tablettensprengmittel. Es hat sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft herausgestellt, Polyvinylpyrrolidon-Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150  $\mu\text{m}$ , insbesondere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 110 bis 130  $\mu\text{m}$ , einzusetzen.

20

25

Unter dem Begriff "mittlerer Teilchendurchmesser" bzw. „mittlerer Durchmesser“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der volumenmittlere  $D_{50}$  Teilchendurchmesser zu verstehen, der nach üblichen Verfahren bestimmt werden kann. Der volumenmittlere  $D_{50}$  Teilchendurchmesser ist derjenige Punkt in der Teilchengrößenverteilung, bei dem 50 Vol.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Vol.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser aufweisen. Die mittleren Teilchendurchmesser können insbesondere mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden, die üblicherweise an verdünnten Suspensionen, die z.B. 0,01 bis 1 Gew.-% Partikel enthalten, durchgeführt wird.

30

Besonders bevorzugt weisen die PVP-Partikel nicht nur einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 110 bis 130  $\mu\text{m}$ , auf, sondern darüber hinaus liegt die Teilchengröße der eingesetzten Partikel vorzugsweise vollständig in den angegebenen Intervallen. Dies wird dadurch sichergestellt, dass Korngrößenfraktionen mit den angegebenen Teilchengrößen, die durch ein Siebverfahren erhalten wurden, eingesetzt werden.

35

40

Die PVP-Partikel sind in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, insbesondere

Formkörpern, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,3 bis 1,8 Gew.-%, enthalten.

- Die Wirkung von Sprengmitteln besteht in der Regel darin, dass sie bei Wasserzutritt ihr  
5 Volumen vergrößern, wobei sich einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung),  
andererseits aber auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann,  
der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Zusätzlich oder alternativ zu den PVP-  
Partikeln können auch weitere Sprengmittel in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen,  
insbesondere Formkörpern, enthalten sein, beispielsweise Carbonat/Citronensäure-  
10 Systeme oder Carbonat in Kombination mit anderen organischen Säuren, synthetische  
Polymere oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke  
und ihre Derivate sowie Alginate oder Casein-Derivate. Weiterhin können als weitere  
Sprengmittel auch gasentwickelnde Brausesysteme eingesetzt werden. Bevorzugte  
15 Brausesysteme bestehen aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter  
Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat  
sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger  
Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in  
wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzt, ist beispielsweise die Citronensäure.
- 20 Die weiteren Desintegrationshilfsmittel werden, sofern verwendet, vorzugsweise in Mengen  
von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%,  
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels,  
eingesetzt.
- 25 In weiteren Ausgestaltungen können Darreichungsformen erfindungsgemäßer Mittel auch  
aus mehreren Phasen bestehen sowie in komprimierter oder nicht komprimierter Form  
vorliegen. Ein erfindungsgemäßes Mittel kann ferner in einem Behältnis, vorzugsweise  
einem luftdurchlässigen Behältnis, verpackt sein, aus dem es kurz vor Gebrauch oder  
während des Reinigungsvorgangs freigesetzt wird.
- 30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst ein erfindungsgemäßes  
Geschirrspülmittel ferner mindestens einen weiteren Inhaltsstoff, der ausgewählt ist aus der  
Gruppe bestehend aus Gerüststoff, Tensid, anionisches Polymer sowie Kombinationen  
hiervon. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes  
35 Geschirrspülmittel phosphatfrei. Erfindungsgemäße phosphatfreie Geschirrspülmittel sind  
insbesondere unter Umweltaspekten vorteilhaft.
- Vorzugsweise werden die Inhaltsstoffe der Mittel aufeinander abgestimmt. Bevorzugt sind  
Synergien hinsichtlich der Reinigungsleistung und/oder der Klarspüleleistung und/oder der  
40 Belagsinhibierung. Besonders bevorzugt sind Synergien, die in einem Temperaturbereich  
zwischen 10°C und 60°C vorhanden sind, insbesondere in einem Temperaturbereich von

10°C bis 70°C, von 10°C bis 60°C, von 10°C bis 50°C, von 15°C bis 50°C von 20°C bis 45°C und von 20°C bis 40°C.

5 Zur Gruppe bevorzugter Gerüststoffe (Builder) zählen insbesondere die Citrate sowie die Carbonate und die organischen Cobuilder. Die Bezeichnung „Citrat“ umfasst dabei ebenso die Citronensäure wie auch deren Salze, insbesondere deren Alkalimetallsalze. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten Citronensäure und Citrat, vorzugsweise Natriumcitrat, in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%.

15 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren und Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

20 Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, 25 Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von erfindungsgemäßen Mitteln. Insbesondere sind hierbei Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

30 Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer 35 Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natrium Salz eingesetzt, wobei das Dinatrium Salz neutral und das Tetranatrium Salz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere 40 Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatrium Salz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natrium Salz

der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

Ferner können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten.

Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel, insbesondere maschineller Geschirrspülmittel, beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen.

Unter den anionischen Tensiden bevorzugt sind solche, die mindestens eine Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe aufweisen. Das anionische Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten, Alkansulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten. Bevorzugt sind hierbei C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol-Sulfate (FAS), z.B. Sulfofon K 35 (Cognis, Deutschland), sekundäre C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Alkansulfonate (SAS), z.B. Hostapur SAS 93 (Clariant, Deutschland), sowie lineare C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat (LAS).

Erfindungsgemäß umfassen die Begriffe „Sulfat“ und „Sulfonat“ neben betreffenden anionischen Verbindungen, die in Form von Salzen vorliegen, auch die freien Säuren, also

die entsprechenden Alkylschwefelsäuren bzw. Alkylsulfonsäuren.

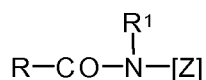
Vorzugsweise ist das anionische Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt, 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, enthalten.

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

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

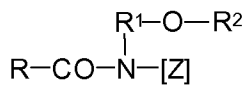
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12

- 5 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte
- 10 Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die

15 N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

- Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit
- 20 besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das Geschirrspülen und hierunter vorzugsweise das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid
- 25 (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis
- 30 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein
- 35 spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus  
5 einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die so genannten „narrow range ethoxylates“ besonders bevorzugt.

- 10 Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Tenside eingesetzt, welche ein oder mehrere Talgfettalkohole mit 20 bis 30 EO in Kombination mit einem Silikonentschäumer enthalten.

- Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb  
15 von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

- Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische  
20 Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

- 25 Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

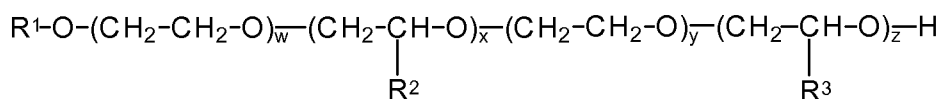
- 30 Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-  
35 Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die  
40 Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und

insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R<sup>1</sup>-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R<sup>1</sup> in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R<sup>1</sup> eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten

vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R<sup>1</sup> in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

5

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> bzw. CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind geeignet. Bevorzugt werden

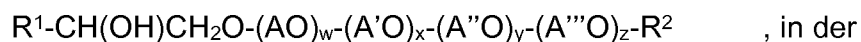
10 Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> für einen Rest -CH<sub>3</sub>, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C<sub>9-15</sub>-

15 Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

20 Tenside der allgemeinen Formel



25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>2-40</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

30

Ganz besonders bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>z</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder

35 verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15, vorzugsweise von 15 bis 120, besonders bevorzugt von 20 bis 80, steht.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Geschirrspülmittel, insbesondere das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid

der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$  in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

- 5 Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 16, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder
- 10 Mischungen hieraus bezeichnet und  $y$  für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel  $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$ , zum Beispiel die  $C_{8-12}$  Fettalkohol- $(EO)_{22-2}$ -hydroxydecylether und die  $C_{4-22}$  Fettalkohol- $(EO)_{40-80}$ -2-hydroxyalkylether.

- 15 Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass als schwachschäumendes nichtionisches Tensid ein Tensid der allgemeinen Formel
- $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$  eingesetzt wird, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig
- 20 voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, insbesondere 4 bis 16, Kohlenstoffatomen stehen, sind besonders bevorzugt.

- Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel
- $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder
- 25 verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

- 30 Erfindungsgemäß sind weiterhin auch Tenside der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$  bevorzugt, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für einen Wert
- 35 zwischen 1 und 40 und  $y$  für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten  $[CH_2CH(CH_3)O]$  und  $[CH_2CH_2O]$  randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

- Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside
- 40 zählen auch Niotenside der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein-

bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , vorzugsweise jedoch für  $-\text{CH}_3$  steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit  $R^3 = -\text{CH}_3$  und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$  unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = \text{H}$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = \text{CH}_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein 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 ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k = 1$  und  $j = 1$  auf, so dass sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten 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 Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und  $x$  Werte von 6 bis 15 annimmt.

5

Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel  $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;  
 Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und  $M$  für einen Alkylrest aus der Gruppe  $CH_2$ ,  $CHR^3$ ,  $CR^3R^4$ ,  $CH_2CHR^3$  und  $CHR^3CHR^4$  steht, wobei  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

10

15

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ , wobei  
 -  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
 -  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

20

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ , in denen  $R$  für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und  $n$  und  $m$  unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen  $HO-CHR-CH_2-OH$  mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

25

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der

35

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

40

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-$

$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der  $R^3$  und  $R^4$  für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-$

- 5  $O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-$

- 10  $O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  verzweigt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1-$

$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

15

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

20

Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

25

30

Insbesondere bevorzugt sind solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

35

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gew.-%-Verhältnis von anionischem Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe zu nichtionischem Tensid von 3:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 1:1,5.

- 5 Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als weiteren Bestandteil in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein anionisches Polymer. Bevorzugte anionische Polymere sind hierbei die copolymeren Polycarboxylate und die copolymeren Polysulfonate.
- 10 Der Gewichtsanteil des anionischen Polymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%.
- 15 Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymere anionische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate ist ein besonders bevorzugter Gegenstand, da durch die hydrophobe Modifizierung der anionischen Copolymere eine Verbesserung der Klarspül- und Trocknungseigenschaften dieser Mittel
- 20 bei gleichzeitig geringer Belagsbildung erreicht werden kann.

Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

- 25 Bevorzugte copolymere Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

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, -CH<sub>3</sub>, 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 -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter

30 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

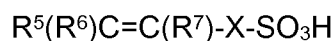
Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, □-Chloroacrylsäure, □-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, □-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure,

40 Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

Als copolymere Polycarboxylate werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

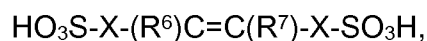
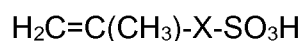
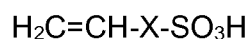
Bei den angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$ , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, 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 -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

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.

- 10 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. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß  
15 bevorzugt.

- Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-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.

- Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $\text{gmol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{gmol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{gmol}^{-1}$  aufweisen.

- 30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleistung  
35 erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

- 40 i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)  
ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)  
iii) nichtionische Monomer(e)

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und  $R^4$  für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

- 10 Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexen, 1-  
15 Octen,  $\alpha$ -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C<sub>22</sub>- $\alpha$ -Olefin, 2-Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, 20 Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein weiteres Enzym umfasst, insbesondere eine Protease, Amylase, Cellulase, Pektin-spaltendes Enzym, 30 Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase,  $\beta$ -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie Kombinationen hiervon, insbesondere eine Kombination, die ausgewählt ist aus Protease und Amylase, Protease und Lipase, Protease und Cellulase, Protease und Mannanase, Amylase und Lipase, Amylase und Cellulase, Amylase und Mannanase, Lipase und 35 Cellulase, Lipase und Mannanase, Lipase und Cellulase, Protease und Amylase und Lipase, Protease und Amylase und Cellulase, Protease und Amylase und Mannanase, Amylase und Lipase und Cellulase, Amylase und Lipase und Mannanase, Lipase, Cellulase und Mannanase, Protease und Amylase und Lipase und Cellulase, Protease und Amylase und Cellulase und Mannanase.

- 40 Ein derartiges weiteres Enzym ist in dem Mittel vorteilhafterweise jeweils in einer Menge

von  $1 \times 10^{-8}$  bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein enthalten. Zunehmend bevorzugt ist jedes weitere Enzym in einer Menge von  $1 \times 10^{-7}$ -3 Gew.-%, von 0,00001-1 Gew.-%, von 0,00005-0,5 Gew.-%, von 0,0001 bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, bezogen auf aktives

5 Protein. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration kann diesbezüglich in fachüblicher Art und Weise erfolgen, bei Hydrolasen beispielsweise über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors und Bestimmung der Restaktivität (vgl. beispielsweise M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913; die genannte Referenz betrifft Proteasen, wobei das Prinzip der Titration der

10 aktiven Zentren auf andere Hydrolasen übertragbar ist). Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Mittelzusammensetzung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig. Ganz besonders bevorzugt liegt ein solcher Synergismus vor zwischen der erfindungsgemäß enthaltenen Protease und einem weiteren

15 Enzym eines erfindungsgemäßen Mittels, darunter insbesondere zwischen der erfindungsgemäß enthaltenen Protease und einer Amylase und/oder einer Lipase und/oder einer Mannanase und/oder einer Cellulase und/oder einem Pektin-spaltenden Enzym. Synergistische Effekte können nicht nur zwischen verschiedenen Enzymen, sondern auch zwischen einem oder mehreren Enzymen und weiteren Inhaltsstoffen des erfindungs-

20 gemäßen Mittels auftreten.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr

25 jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der

30 Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere bevorzugte Proteasen sind ferner beispielsweise die unter der Bezeichnung PUR geführten Enzyme. Weitere Proteasen sind ferner die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect®

35 OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von

40 der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt

werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*, die offenbart sind in den internationalen Patentanmeldungen WO2008/086916 und WO2007/131656.

Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind beispielsweise die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Amylasen sind offenbart in den internationalen Offenlegungsschriften WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird. Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind ferner vorzugsweise  $\alpha$ -Amylasen.

Beispiele für erfindungsgemäß konfektionierbare Lipasen oder Cutinasen, die insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten sind, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen, sind die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus

Pseudomonas mendocina und Fusarium solanii isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

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

Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind Thielavia terrestris Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus Melanocarpus, insbesondere Melanocarpus albomyces, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus Trichoderma reesei, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

Pektin-spaltende Enzyme (Pektinasen) im Sinne der Erfindung sind Enzyme, die Pektine und/oder andere Galakturonane spalten. Bei Pektinen handelt es sich um Polysaccharide, deren Hauptbestandteil  $\alpha$ -D-Galacturonsäure als Monomer ist, vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 65 Gew.-%. Diese Galacturonsäure-Monomere sind über  $\alpha$ -1,4-, manchmal auch zu einem geringen Anteil über  $\beta$ -1,4-glycosidische Bindungen, miteinander verbunden und bilden das Rückgrat des

Pektinmoleküls, das periodisch durch 1,2-Bindungen mit  $\alpha$ -L-Rhamnose unterbrochen wird. Ein Pektin ist folglich eine Rhamno-galacturonsäure. Eine Pektin-spaltendes Enzym ist folglich insbesondere ein Enzym, das die Hydrolyse von 1,4- $\alpha$ -D-galaktosiduronischen Bindungen katalysiert.

5

Innerhalb der EC-Klassifikation der Enzyme, dem numerischen Klassifikationssystem für Enzyme, sind die Pektin-spaltenden Enzyme insbesondere zugehörig zu den Enzymklassen (engl. „Enzyme Commission number“) EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 und EC 3.2.1.82 und zählen folglich zur dritten der sechs Enzymhauptklassen, den Hydrolasen (E.C.3.-.-.-), hierunter zu den Glycosylasen (E.C. 3.2.-.-) und wiederum hierunter zu den Glycosidasen (E.C. 3.2.1.-), d.h. Enzymen, die O- und/oder S-Glycosyl-Verbindungen hydrolysieren. Pektin-spaltende Enzyme wirken folglich insbesondere gegen Rückstände auf Geschirr, die Pektinsäure und/oder andere Galakturonane enthalten, und katalysieren deren Hydrolyse.

15

Zu den Pektin-spaltenden Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, Endo-Polygalacturonase, Poly- $\alpha$ -1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4- $\alpha$ -Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-D-Galacturonase, Exo-poly- $\alpha$ -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder

25

Exopolygalacturanosidase. Beispiele für diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von dem Unternehmen AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

30

Ferner können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen weitere Enzyme eingesetzt sein, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, Xylanasen, Pullulanasen und  $\beta$ -Glucanasen. Die aus *Bacillus subtilis* gewonnene  $\beta$ -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway® von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite® von dem Unternehmen Genencor vertrieben werden.

40

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung kann ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen  $H_2O_2$ -Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-,  
5 Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Als vorteilhaft einsetzbare Beispielsysteme für eine enzymatische Perhydrolyse wird auf die Anmeldungen WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 sowie WO 2004/058961 A1 verwiesen. Ein  
10 kombiniertes enzymatisches Bleichsystem, umfassend eine Oxidase und eine Perhydrolase beschreibt die Anmeldung WO 2005/124012. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen  
15 Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Enzyme können ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, oder mit Stabilisatoren konfektioniert sein und in einer  
20 derartigen Konfektionierungsform in ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel eingearbeitet werden.

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Entfernung bleichbarer Anschmutzungen, insbesondere Teeanschmutzungen, in  
25 Geschirrspülverfahren, insbesondere in maschinellen Geschirrspülverfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, umfassend einen der Verfahrensschritte  
30 (a) In Kontakt bringen der harten Oberfläche mit einer Reinigungsflotte, die ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel enthält, oder  
(b) In Kontakt bringen der harten Oberfläche mit einer Reinigungsflotte, die eine Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an  
35 Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist, umfasst.

Vorzugsweise handelt es sich um ein maschinelles Geschirrspülverfahren. Das vordosierte Geschirrspülmittel wird vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspül-  
40 programms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eingebracht. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des

erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Vorzugsweise handelt es sich um ein Verfahren zur Entfernung von Puddinganschmutzungen, insbesondere eingebrannten Puddinganschmutzungen.

Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Geschirrspülmittel beschrieben sind, auch auf erfindungsgemäße Verfahren anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren gilt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen, oder einer Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist, zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen.

Vorzugsweise betrifft die Verwendung die Entfernung von Puddinganschmutzungen, insbesondere eingebrannte Puddinganschmutzungen. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bzw. erfindungsgemäße Verfahren beschrieben sind, sind auch auf die genannten Verwendungen anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verwendungen gilt.

#### Beispiele

Beispiel 1: Ermittlung der Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel

Herstellung der eingebrannten Puddinganschmutzung:

Die Puddinganschmutzung besteht aus Vollei, Sahne, Milch und Zucker. Die Milch wird zum Kochen gebracht, dann Sahne und Zucker eingerührt und aufgelöst. Danach wird das Eigelb hinzugeben und nochmals vorsichtig unter Rühren aufgekocht. Anschließend werden 3,5g der Mischung auf Porzellanteller aufgebracht. Nach dem Auftragen wird die

Masse bis zum nächsten Tag bei Raumtemperatur eingetrocknet und anschließend 2 Stunden bei 140°C im Trockenschrank eingebrannt.

#### Ermittlung der Reinigungsleistung

5

Es wurde die Reinigungsleistung an eingebrannten Puddinganschmutzungen (Herstellung wie beschrieben) sowie an Ei-Anschmutzungen eines maschinellen Geschirrspülmittels in Form einer zweiphasigen Geschirrspülmitteltablette, das 14,6 Gew.-% Natriumpercarbonat als Wasserstoffperoxidquelle (Bleichmittel), 0,03 Gew.-% bleichverstärkender

10

Übergangsmetallkomplex Mn-Me-TACN als Bleichkatalysator und 2,4 Gew.-% TAED als Bleichaktivator enthielt, getestet, dem jeweils Proteasegranulate mit unterschiedlichen Proteasen wie nachstehend in Tabelle 1 angegeben zugesetzt wurden. Diesbezüglich wurde als Referenz die Protease Blaze Evity® (Novozymes) eingesetzt, welche zu den

15

erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthielt eine Protease gemäß SEQ ID NO. 2, die in Positionen 1-98 und 100 bis 269 mit SEQ ID NO. 1 übereinstimmt und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) aufweist. Das Geschirrspülverfahren wurde in einer Spülmaschine vom Typ Miele G698SC (Programm: 50°C, Programmdauer 57 min, Wasserhärte 21°deutscher Härte) durchgeführt. Die

20

Geschirrspülmitteltablette wurde vor Beginn des Reinigungsprogramms in die Dosiervorrichtung gegeben.

Es wurden jeweils 3 Bestimmungen durchgeführt. Jeder Versuch wurde gezählt und am Ende der Mittelwert gebildet. Die Auswertung der Reinigungsleistung erfolgte visuell gemäß einer Skala von 1 bis 10, wobei der Wert 10 die beste Note ist (kein erkennbarer Rückstand) und ein Unterschied von eins signifikant ist. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

25

Tabelle 1:

	eingebrannter Pudding	Eigelb
Geschirrspülmitteltablette ohne Enzyme	0,3	1,5
Kontrolle: Geschirrspülmitteltablette mit 0,05g der Protease Blaze Evity® 100T (Novozymes)	6,7	9,7
Erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel: Geschirrspülmitteltablette mit 0,024g einer Protease gemäß SEQ ID NO. 2.	7,7	7,5

30

Wie die Ergebnisse verdeutlichen, ist der eingebrannte Pudding eine sehr hartnäckige Anschmutzung, die sich ohne Enzyme nicht entfernen lässt. Überraschenderweise zeigt das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel eine signifikant bessere Reinigungsleistung an

eingebrauntem Pudding, obwohl eine geringere Menge Protease (lediglich ca. 50% im Vergleich zur Kontrolle) eingesetzt wurde. Weiterhin zeigt das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel an Eigelb ebenfalls eine sehr gute, vorteilhafte Reinigungsleistung, da das Referenzenzym Blaze Eivity® in doppelter Menge eingesetzt wurde, so dass die

5 vermeintlich bessere Leistung (9,7 versus 7,5) lediglich in der höheren Einsatzmenge der Protease begründet liegt. Es wird somit deutlich, dass ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel eine erheblich verbesserte Reinigungsleistung aufweist, insbesondere an hartnäckigen Anschmutzungen wie einer eingebraunten Puddinganschmutzung.

## Patentansprüche

1. Vordosiertes, im wesentlichen festes Geschirrspülmittel umfassend eine Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen  
5 Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 50  
10 Gew.-% flüssige Anteile enthält.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner eine Wasserstoffperoxidquelle und einen Bleichkatalysator umfasst, wobei der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der bleichverstärkenden  
15 Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN), und die Wasserstoffperoxidquelle Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat oder Natriumperboratmonohydrat oder eine Kombination hiervon ist.  
20
4. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es die Protease in einer Menge von  $1 \times 10^{-8}$ -10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtproteingehalt der Protease, enthält, und/oder den Bleichkatalysator in einer Menge von 0,0025-1 Gew.-% enthält, und/oder  
25 die Wasserstoffperoxidquelle in einer Menge von 2-30 Gew.-% enthält.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen Bleichaktivator umfasst, insbesondere TAED, vorzugsweise in einer Menge von 0,1-10 Gew.-%.  
30
6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein maschinelles Geschirrspülmittel handelt.
7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als rieselfähiges Pulver oder als Formkörper, insbesondere als Tablette, vorliegt.  
35
8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen weiteren Inhaltsstoff umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoff, Tensid, anionisches Polymer sowie  
40 Kombinationen hiervon, und/oder dass es mindestens ein weiteres Enzym umfasst, insbesondere eine Protease,

- Amylase, Cellulase, Pektin-spaltendes Enzym, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase,  $\beta$ -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie Kombinationen hiervon, insbesondere eine Kombination, die ausgewählt ist aus Protease und Amylase, Protease und Lipase, Protease und Cellulase, Protease und Mannanase, Amylase und Lipase, Amylase und Cellulase, Amylase und Mannanase, Lipase und Cellulase, Lipase und Mannanase, Lipase und Cellulase, Protease und Amylase und Lipase, Protease und Amylase und Cellulase, Protease und Amylase und Mannanase, Amylase und Lipase und Cellulase, Amylase und Lipase und Mannanase, Lipase, Cellulase und Mannanase, Protease und Amylase und Lipase und Cellulase, Protease und Amylase und Cellulase und Mannanase.
- 5
- 10
9. Verfahren zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, umfassend einen der Verfahrensschritte
- 15
- (a) In Kontakt bringen der harten Oberfläche mit einer Reinigungsflotte, die ein Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält, oder
- (b) In Kontakt bringen der harten Oberfläche mit einer Reinigungsflotte, die eine Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist, umfasst.
- 20
10. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen, oder einer Protease, die eine Aminosäuresequenz umfasst, die zu der in SEQ ID NO. 1 angegebenen Aminosäuresequenz zu mindestens 80% identisch ist und die an Position 99 in der Zählung gemäß SEQ ID NO. 1 die Aminosäure Glutaminsäure (E) oder Asparaginsäure (D) aufweist, zur Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere Puddinganschmutzungen, auf harten Oberflächen.
- 25
- 30