

(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
15. Dezember 2016 (15.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/198446 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/10 (2006.01) *C11D 3/36* (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) *C11D 17/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/063023

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2016 (08.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 210 828.7 12. Juni 2015 (12.06.2015) DE

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

(72) Erfinder: WEBER, Thomas; Herrenweg 7 b, 41541
Dormagen (DE). MÜLLER, Sven; Am Burgacker 47,
47051 Duisburg (DE). JANKE, Hans Hartmut; Eifelstr.
16, 41352 Korschenbroich (DE). ZIPFEL, Johannes;
Paul-Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PHOSPHATE-FREE DISHWASHING LIQUID

(54) Bezeichnung : PHOSPHATFREIES FLÜSSIGES GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a phosphate-free dishwashing liquid that has an improved stability and cleaning performance in particular for enzyme-sensitive marks, as well as to the use of said dishwashing product and to a method for washing dishes in a dishwasher using said dishwashing product.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies, flüssiges Geschirrspülmittel das eine verbesserte Stabilität und Reinigungsleistung insbesondere an enzymesensitiven Anschmutzungen zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.



WO 2016/198446 A1

Phosphatfreies flüssiges Geschirrspülmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies, flüssiges Geschirrspülmittel, das eine verbesserte Stabilität und Reinigungsleistung insbesondere an enzymesensitiven Anschmutzungen zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

Das wichtigste Kriterium beim maschinellen Geschirrspülen ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche in Form von Lebensmittelresten in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden. Insofern besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit gesteigerter Reinigungsleistung. Zusätzlich ist ein genereller Trend aus Umweltschutzgründen beim maschinellen Geschirrspülen auf Phosphate zu verzichten zu beobachten. Es stellt sich somit das Problem, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, ohne dass die Reinigungsleistung oder Stabilität beeinträchtigt wird.

Um eingebrannte Anschmutzungen effektiv entfernen zu können, benötigt ein Geschirrspülmittel Alkalität. Für viele andere eingetrocknete Speiserückstände werden Enzyme benötigt, beispielsweise Amylasen und Proteasen. Es stellt sich allerdings das Problem, dass Alkalität und Enzyme zusammen nicht stabil formuliert werden können.

In flüssigen Geschirrspülmitteln sind außerdem spezielle Stabilisatoren notwendig, um die Enzyme zu stabilisieren. Diese schließen unter anderem Calciumsalze und speziell für Proteasen zusätzlich Polyole und/oder Borsäure ein.

Schließlich sind zur Optimierung der Leistung des Geschirrspülmittels noch Builder, wie z.B. Aminocarboxylate, insbesondere Glutamindiessigsäure (GLDA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA), und Komplexbildner erforderlich. Als Komplexbildner sind insbesondere Phosphonate, wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP), geeignet.

Wird in einer phosphatfreien Formulierung allerdings HEDP mit einem Calciumsalz formuliert, kann Calciumphosphonat ausfallen. Dies ist zum einen aus ästhetischen Gründen unerwünscht, da die Optik des Produkts durch die weißen Ausfällungen leidet, und zum anderen verringert sich die

Enzymleistung durch den Verlust an Enzymstabilisator. Des Weiteren ist es schwierig ausreichende Mengen an Aminocarboxylaten stabil in flüssige oder gelförmige Rezepturen einzuarbeiten. Die unzureichende Stabilität zeigt sich insbesondere durch Phasentrennungen, die aus ästhetischen Gründen unerwünscht sind.

Die Verbraucher bevorzugen ferner multifunktionale Produkte, die neben der Reinigungswirkung auch Klarspültensid und Salzersatzfunktion bereitstellen. Diese Anforderungen verschärfen allerdings die Stabilitätsprobleme existierender Formulierungen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein phosphatfreies, flüssiges Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, das die genannten Stabilitätsprobleme überwindet und dabei eine gute Reinigungsleistung aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass eine stabile und somit auch optisch ansprechende Geschirrspülmittelformulierung bereitgestellt werden kann, wenn das als Komplexbildner eingesetzte Phosphonat räumlich getrennt von Enzymen und Enzymstabilisatoren formuliert wird und eine bestimmte Zusammensetzung aufweist.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein phosphatfreies, flüssiges Geschirrspülmittel, vorzugsweise maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel zwei räumlich voneinander getrennte flüssige Zusammensetzungen A und B aufweist, wobei

(a) Zusammensetzung A phosphonatfrei ist, einen pH-Wert kleiner als 8,5, vorzugsweise von 8 oder weniger, noch bevorzugter von 7 bis 8, insbesondere von etwa 7,5 aufweist, und umfasst:

- (i) mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease und/oder Amylase;
- (ii) mindestens einen zur Stabilisierung des mindestens einen Enzyms geeigneten Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 0,1 Gew.-% Borsäure und/oder Borat umfasst, vorzugsweise frei von Borsäure und/oder Borat ist; und
- (iii) mindestens einen Builder, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 9 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) umfasst, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere frei von GLDA ist, und wobei der mindestens eine Builder vorzugsweise Methylglycindiessigsäure (MGDA) umfasst; und

(b) Zusammensetzung B enzym- und calciumfrei ist, einen pH-Wert größer als 9, vorzugsweise größer als 10, insbesondere von größer 10 bis kleiner 11,5 aufweist, und umfasst:

- (i) mindestens ein Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP); und
- (ii) mindestens einen Builder, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 3 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) umfasst, vorzugsweise frei von GLDA ist, und wobei der mindestens eine Builder vorzugsweise ausgewählt wird aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Soda, Citrat und Kombinationen davon.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere die Verwendung zur Verbesserung der Reinigungsleistung an enzymesensitiven Anschmutzungen auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

Schließlich richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel, insbesondere zu dem Zweck, die Reinigungsleistung an enzymesensitiven Anschmutzungen zu verbessern, zum Einsatz kommt.

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

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. „Mindestens ein Builder“ bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Builder, d.h. dass eine Art von Builder oder eine Mischung mehrerer verschiedener Builder gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung

enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

„Phosphatfrei“ bzw. „phosphonatfrei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphaten bzw. Phosphonaten ist, d.h. insbesondere Phosphate bzw. Phosphonate in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, enthält.

„Calciumfrei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Calciumsalzen ist, d.h. insbesondere Calciumsalze in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,07 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,03 Gew.-%, insbesondere bevorzugt kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung B, enthält.

„Enzymfrei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die entsprechende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Enzymen ist, d.h. insbesondere Enzyme bzw. Enzympräparationen oder -zubereitungen in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, hier Zusammensetzung B, enthält.

„Borat- oder Borsäurefrei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Boraten oder Borsäure ist, d.h. insbesondere Borate oder Borsäure in Mengen kleiner als 0,05 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,01 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthält.

„GLDA-frei“ oder „frei von GLDA“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Glutaminsäure (GLDA) ist, d.h. insbesondere GLDA in Mengen kleiner als 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,01 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthält. Die entsprechenden Angaben erfassen auch die Salze von GLDA.

„Monoethanolaminfrei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Ethanolamin ist, d.h. insbesondere Ethanolamin in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,01 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,001 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthält.

„NaOH-frei“, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen kein Natriumhydroxid (NaOH) zugegeben wurde. In bestimmten Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung NaOH in Mengen kleiner als 0,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,1 Gew bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung. Es ist allerdings selbstverständlich, dass sich diese Mengenangaben nicht auf Mittel oder Zusammensetzungen beziehen, in denen Natrium- und Hydroxidionen dissoziiert vorliegen und in welchen die entsprechenden Ionen auch beispielsweise aus KOH und Natriumcitrat stammen können.

„Flüssig“, wie hierin verwendet, schließt Flüssigkeiten und Gele ein.

Der angegebene pH-Wert der jeweiligen Zusammensetzung in den verschiedenen Ausführungsformen bezieht sich auf den mit einer Standard-Elektrode im unverdünnten Zustand bei 25°C gemessenen pH-Wert.

Der Ausdruck „räumlich getrennt“ in Bezug auf die Zusammensetzungen, wie hierin verwendet, bedeutet, dass die Zusammensetzungen vor der Verwendung nicht miteinander in Kontakt kommen können. Üblicherweise wird das Geschirrspülmittel dazu in einer Mehrkammerverpackung, wie beispielsweise einer Flasche oder einem Pouch, bereitgestellt, insbesondere einer Zweikammerflasche oder einem Zweikammerpouch, wobei sich die jeweilige Zusammensetzung getrennt von der/den anderen Zusammensetzung(en) in einer separaten Kammer befindet.

Vorzugsweise enthält Zusammensetzung A mindestens eine Amylase und mindestens eine Protease. In weiteren Ausführungsformen enthält Zusammensetzung A ferner zusätzlich mindestens ein weiteres Enzym. Geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Proteasen, Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pektinasen und/oder Mannanasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische.

Diese Enzyme sowie die eingesetzten Amylasen und Proteasen sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten die jeweiligen Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% jeweils bezogen auf aktives Protein und das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzung. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe

bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Geschirrspülmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Geschirrspülmitteln enthaltenen Enzyme. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel „Subtilases: Subtilisin-like Proteases“ von R. Siezen, Seite 75-95 in „Subtilisin enzymes“, herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von *Bacillus*-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

Beispiele für die in Wasch- und Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, insbesondere aus *Bacillus lentus* DSM 5483, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu

erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit einem oder mehreren der folgenden Aminosäureaustausche ausgehend von der genannten Lipase in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R., besonders bevorzugt T213R und N233R.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und β -Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. 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 Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschnitzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

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

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten jeweils zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

Bevorzugt werden insbesondere solche Geschirrspülmittelzusammensetzung, insbesondere Zusammensetzung A, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitung enthalten.

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten.

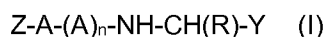
Zu diesem Zweck können die Geschirrspülmittel beispielsweise Calciumsalze als Stabilisatoren enthalten. Als Enzymstabilisatoren geeignete wasserlösliche Calciumsalze schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Calciumchlorid (CaCl_2), Calciumlactat oder Calciumacetat. Ebenfalls geeignet sind andere Salze von Calcium mit alpha-Hydroxycarbonsäuren oder alpha-Aminosäuren.

Zur Stabilisierung von Enzymen geeignete Calciumsalze sind in verschiedenen Ausführungsformen in Zusammensetzung A in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A enthalten.

Das Geschirrspülmittel kann zusätzlich oder alternativ zu den Calciumsalzen weitere Stabilisatoren enthalten, insbesondere ausgewählt aus Boronsäuren, deren Salzen und Estern, Peptiden, Peptidderivaten, Peptidaddukten, Polyolen und Kombinationen der vorgenannten. Bevorzugte Polyole sind insbesondere Glycerin, Propylenglykol und/oder Sorbitol. Bevorzugte Boronsäureverbindungen sind Phenylboronsäure-Derivate, insbesondere das Phenylboronsäure-Derivat 4-Formyl-phenyl-boronsäure (4-FPBA). Weitere bevorzugte Phenylboronsäure-Derivate können ferner weitere chemische Modifikationen am Phenylring aufweisen, insbesondere können sie einen oder mehrere Methyl-, Amino-, Nitro-, Chloro-, Fluoro-, Bromo-, Hydroxyl-, Formyl-, Ethyl-

, Acetyl-, t-Butyl-, Anisyl-, Benzyl-, Trifluoroacetyl-, N-hydroxysuccinimid-, t-Butyloxycarbonyl-, Benzoyl-, 4-Methylbenzyl-, Thioanizyl-, Thiocresyl-, Benzyloxymethyl-, 4-Nitrophenyl-, Benzyloxycarbonyl-, 2-Nitrobenzoyl-, 2-Nitrophenylsulphenyl-, 4-Toluenesulphonyl-, Pentafluorophenyl-, Diphenylmethyl-, 2-Chlorobenzyloxycarbonyl-, 2,4,5-trichlorophenyl-, 2-bromobenzyloxycarbonyl-, 9-Fluorenylmethyloxycarbonyl-, Triphenylmethyl-, 2,2,5,7,8-pentamethyl-chroman-6-sulphonyl-Reste bzw. Gruppen oder Kombinationen hiervon enthalten. Generell erfasst der Begriff „Boronsäuren“, wie hierin verwendet, alle Verbindungen der Formel $R-B(OH)_2$, in denen R ein organischer Rest ist, sowie Salze und Ester davon, in denen ein oder beide Wasserstoffatome durch Kationen oder einen organischen Rest ersetzt sind.

In verschiedenen Ausführungsformen können als Enzymstabilisatoren weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Strukturformel



eingesetzt werden, wobei A ein Aminosäurerest ist (bevorzugte Aminosäurereste A sind ausgewählt aus Ala, Gly, Val, Ile, Leu, Phe, Lys); Y -C(O)-X oder CHOH-SO₃B ist, B Wasserstoff oder ein geeignetes Kation, insbesondere (Alkali)metallkation ist, X Wasserstoff oder CF₃ ist; Z ein N-Verkappingsrest ausgewählt aus Phosphoramidat [(R'O)₂(O)P-], Sulfenamid [(SR')₂-], Sulfonamid [(R'(O)₂S-], Sulfonsäure [SO₃H], Phosphinamid [(R')₂(O)P-], Sulfamoyl Derivaten [R'O(O)₂S-], Thioharnstoff [(R')₂N(O)C-], Thiocarbamat [R'O(S)C-], Phosphonat [R'-P(O)(OH)], Amidophosphat [R'O(OH)(O)P-], Carbamat (R'O(O)C-) und Harnstoff (R'NH(O)C-) ist, wobei jedes R' unabhängig ausgewählt wird aus geradkettigen oder verzweigten C1-C6 unsubstituierten Alkyl-, Phenyl-, C7-C9 Alkylaryl- und Cycloalkyl-Resten, wobei der Cycloalkylring ein C4-C8 Cycloalkylring sein kann und ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt werden aus O, N, und S; R ausgewählt wird aus geradkettigen oder verzweigten C1-C6 unsubstituierten Alkyl-, Phenyl und C7-C9 Alkylarylresten, insbesondere -CH₂-Phenyl oder -CH₂-(4-Hydroxyphenyl); und n 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1 ist, wobei wenn n nicht 0 ist, die Aminosäuren über eine Peptidbindung verknüpft sind.

Bevorzugte Reste R werden ausgewählt aus Methyl, iso-Propyl, sec-Butyl, iso-Butyl, -C₆H₅, -CH₂-C₆H₅, -CH₂-C₆H₄OH (insbesondere CH₂-(4-Hydroxyphenyl)), und -CH₂-CH₂-C₆H₅, so dass der Teil -NH-CH(R)-Y der Verbindung der Formel (I) von den Aminosäuren Ala, Val, Ile, Leu, Tyr, PGly (Phenylglycin), Phe und HPhe (Homophenylalanine) abgeleitet ist, indem die Carboxylgruppe in eine Aldehyd- oder Trifluoromethylketongruppe bzw. ein Aldehyd-Hydrogensulfit-Addukt umgewandelt wird. Obwohl solche Reste daher keine Aminosäuren sind (obwohl sie aus einem Aminosäurevorläufer synthetisiert sein können), wird hierin bei den beispielhaft aufgelisteten Enzymstabilisatoren der Einfachheit halber der Aldehydteil der Inhibitoren, der von der

entsprechenden Aminosäuren abgeleitet ist, durch den Zusatz "H" nach der analogen Aminosäure bezeichnet (z.B., steht "-AlaH" für den Rest "-NHCH(CH₃)C(O)H"). Trifluoromethylketone werden in gleicher Weise durch den Zusatz "CF₃" nach der analogen Aminosäure gekennzeichnet (z.B., steht "-AlaCF₃" für den Rest "-NHCH(CH₃)C(O)CF₃"). Schließlich werden die Hydrogensulfit-Addukte von Aldehyden durch den Zusatz „SO₃H“ oder „SO₃Na“ nach der analogen Aminosäure bezeichnet (z.B., steht "-TyrSO₃H" für den Rest "-NHCH(CH₂C₆H₄OH)CHOH-SO₃H").

Die Aldehyde der vorliegenden Erfindung können aus den entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden, wobei die C-terminal Carboxylgruppe der Aminosäure in eine Aldehydgruppe umgewandelt wird. Derartige Aldehyde können mittels bekannter Verfahren hergestellt werden, wie z.B. in U.S. Pat. Nr. 5015627, EP 0 185 930, EP 0 583 534 und DE 3200812 beschrieben.

Die Trifluoromethylketone können ebenfalls aus den korrespondierenden Aminosäuren hergestellt werden, indem die C-terminal Carboxylgruppe in eine Trifluoromethylketongruppe umgewandelt wird. Solche Trifluoromethylketone können mittels bekannter Verfahren, wie beispielsweise in der EP 0 583 535 beschrieben, hergestellt werden.

Das N-terminale Ende der Enzymstabilisatoren wird durch eine Schutzgruppe, die den N-Terminus verkappt geschützt, wobei die Gruppe ausgewählt wird aus Carbamaten, Harnstoffen, Sulfonamiden, Phosphonamiden, Thioharnstoffen, Sulfenamiden, Sulfonsäuren, Phosphinamiden, Thiocarbamaten, Amidophosphaten und Phosphonamiden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das N-terminale Ende jedoch durch eine Methyl-, Ethyl- oder Benzylcarbamatgruppe [CH₃O-(O)C-; CH₃CH₂O-(O)C-; oder C₆H₅CH₂O-(O)C-], eine Methyl-, Ethyl- oder Benzylharnstoffgruppe [CH₃NH-(O)C-; CH₃CH₂NH-(O)C-; or C₆H₅CH₂NH-(O)C-], eine Methyl-, Ethyl- oder Benzylsulfonamidgruppe [CH₃SO₂-; CH₃CH₂SO₂-; or C₆H₅CH₂SO₂-], oder eine Methyl-, Ethyl oder Benzylamidophosphatgruppe [CH₃O(OH)(O)P-; CH₃CH₂O(OH)(O)P-; or C₆H₅CH₂O(OH)(O)P-] geschützt.

Die Synthese der N-Verkappungsgruppen kann beispielsweise den folgenden Dokumenten entnommen werden: Protective Groups in Organic Chemistry, Greene, T., Wuts, P., John Wiley & Sons, New York, 1991, pp 309-405; March, J, Advanced Organic Chemistry, Wiley Interscience, 1985, pp. 445, 469, Carey, F. Sundberg, R., Advanced Organic Chemistry, Part B, Plenum Press, New York, 1990, pp. 686-89; Atherton, E., Sheppard, R., Solid Phase Peptide Synthesis, Pierce Chemical, 1989, pp. 3-4; Grant, G., Synthetic Peptides, W. H. Freeman & Co. 1992, pp. 77-103; Stewart, J., Young, J., Solid Phase Peptide Synthesis, 2nd Edition, IRL Press, 1984, pp. 3, 5, 11, 14-18, 28-29. Bodansky, M., Principles of Peptide Synthesis, Springer-Verlag, 1988, pp. 62, 203, 59-69; Bodansky, M., Peptide Chemistry, Springer-Verlag, 1988, pp. 74-81, Bodansky, M., Bodansky, A., The Practice of Peptide Synthesis, Springer-Verlag, 1984, pp. 9-32.

Beispielhafte Enzymstabilisatoren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Leu}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Ala}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuH}$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{LeuCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleH}$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{OH})(\text{O})\text{P}-\text{Gly}-\text{IleCF}_3$; $\text{CH}_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Val}-\text{Ala}-\text{LeuSO}_3\text{Na}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{TyrH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{TyrSO}_3\text{H}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{TyrSO}_3\text{Na}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{TyrSO}_3\text{H}$; und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{TyrSO}_3\text{Na}$. In den vorstehenden Verbindungen wird die oben beschriebene Terminologie zur Kenntlichmachung der Aldehyd- bzw. Trifluormethylketongruppen verwenden.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Erfindung auch alle Stereoisomere, insbesondere Enantiomere und Diastereomere, Tautomere und Salze der vorstehend beschriebenen Verbindungen.

Generell können die als Stabilisatoren eingesetzten Peptidderivate und Peptidaddukte aus denen ausgewählt werden, die in den Patentveröffentlichungen WO 2013/004636 A1, WO 2014/173980 A2, WO 2013/004635 A1, WO2014/124927 A2, WO2009/118375 A2, US 6,165,966 und US2011/0039752 A1 beschrieben werden.

Da nun gefunden wurde, dass Borsäure und deren Salze die Stabilität der Mittel negativ beeinflussen, enthalten die Mittel der Erfindung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 0,3 Gew.-% Borsäure und/oder Borat, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Borsäure und/oder Borat, vorzugsweise sind sie frei von Borsäure und/oder Borat.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist der Einsatz von Calciumsalzen, Polyolen, Boronsäuren und/oder Peptidderivaten/-addukten, insbesondere eine Kombination von Calciumsalzen, insbesondere Calciumchlorid, und Polyolen, insbesondere Sorbitol, mit Boronsäuren, wie 4-FPBA, oder mit Peptidaddukten, wie den oben beschriebenen. Die Calciumsalze werden dabei in den oben beschriebenen Mengen eingesetzt. Die Polyole werden üblicherweise in Mengen von 5-10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt, die Boronsäuren/Peptidaddukte in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, typischerweise bis 0,1 Gew.-%.

Als Phosphonat sind generell alle als Komplexbildner für Geschirrspülmittel geeigneten Phosphonate einsetzbar. Vorzugsweise wird als Phosphonat-Verbindung ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 2,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B, enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Menge nicht mehr als 300 mg Phosphor/job.

Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel sind flüssiger Natur und können insbesondere als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das Geschirrspülmittel in einer vorportionierten Form vor. Das maschinelle Geschirrspülmittel weist mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen auf, wodurch es zum einen möglich ist, nicht kompatible Inhaltsstoffe voneinander zu trennen, und zum anderen möglich ist Zusammensetzungen in Kombination anzubieten, welche zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Geschirrspülmaschine zum Einsatz kommen.

Die Geschirrspülmittel enthalten ferner mindestens einen Builder und zwar in der Form, dass Zusammensetzung A mindestens einen Builder enthält, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 9 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) oder deren Salze umfasst, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) oder deren Salze umfasst und ganz besonders bevorzugt frei von GLDA ist, und Zusammensetzung B mindestens einen Builder enthält, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) oder deren Salze umfasst, vorzugsweise frei von GLDA ist.

Zu den einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, noch bevorzugter 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren, wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), und deren Derivate sowie Mischungen von diesen, wobei Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet) wie oben beschrieben vorzugsweise ausgenommen ist. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, MGDA und Mischungen aus diesen.

Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit auch zur Einstellung des pH-Werts dienen.

Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen ist der mindestens eine Builder in Zusammensetzung A und/oder B Methylglycindiessigsäure (MGDA). In weiteren Ausführungsformen enthält Zusammensetzung B zwei oder mehr Builder, wie beispielsweise Soda und/oder Citrat, optional in Kombination mit MGDA. Generell erfasst der Begriff MGDA, wie hierin verwendet sowohl die freie Säure als auch die korrespondierenden Salze.

In verschiedenen Ausführungsformen enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate, beispielsweise Natrium- oder Kaliumcitrat. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 12 bis 17 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzung A oder B. In verschiedenen Ausführungsformen enthält Zusammensetzung A kein Citrat. In verschiedenen anderen Ausführungsformen enthält Zusammensetzung B Citrat, insbesondere Natriumcitrat, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 12 bis 17 Gew.-%, beispielsweise ungefähr 14 Gew.-%.

Bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 6 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung A oder B. In verschiedenen Ausführungsformen enthält Zusammensetzung A kein Carbonat/Hydrogencarbonat. In verschiedenen anderen Ausführungsformen enthält Zusammensetzung B Carbonate/Hydrogencarbonate, insbesondere Soda, vorzugsweise in einer Menge von 6 bis 15 Gew.-%, insbesondere 7 bis 12 Gew.-%.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung B mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, MGDA und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer

Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

Bevorzugte Geschirrspülmittel sind durch eine Gerüststoffkombination in Zusammensetzung B aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet. In solchen Ausführungsformen wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, und die Menge an Citrat vorzugsweise von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, besonders von 4 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 7 bis 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 15 bis 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 25 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugt sind solche Mittel, in denen Zusammensetzung B zusätzlich zu dem Citrat und dem Soda noch MGDA enthält. Der Gew.-%-Anteil des MGDA in solchen Zusammensetzungen B beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, vor allem 2 bis 8 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthält Zusammensetzung B bis zu 5 Gew.-%, beispielsweise 2 bis 4 Gew.-% MGDA. Die hierbei besonders bevorzugten Mengen an Citrat und Soda sind dabei wie in dem vorstehenden Absatz beschrieben.

Zusammensetzung A enthält in verschiedenen Ausführungsformen mindestens einen Builder, wobei dieser Builder MGDA ist. Zusammensetzung A kann zusätzliche Builder, insbesondere Citrat enthalten, in verschiedenen Ausführungsformen ist aber kein weiterer Builder enthalten. Die Menge an MGDA in Zusammensetzung A beträgt vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 8-15 Gew.-%. In bestimmten Ausführungsformen enthält Zusammensetzung A bis zu 13 Gew.-% MGDA.

Als organische Gerüststoffe, die erfindungsgemäß einsetzbar sind, sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmitte können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Es ist besonders bevorzugt, dass die Mittel frei von Silikaten sind, wobei „frei“ in diesem Zusammenhang bedeutet, dass die Menge auf weniger als 0,1 Gew.-% begrenzt ist.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, insbesondere Zusammensetzung B, weiterhin Alkalimetallhydroxide als Alkaliquelle enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Mitteln und insbesondere in den zweiten Phasen (Zusammensetzung B) bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt. In verschiedenen weiteren Ausführungsformen enthält Zusammensetzung B weniger als 1,71 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B, NaOH, vorzugsweise weniger als 1,0 Gew.-% NaOH, noch bevorzugter ist Zusammensetzung B frei von NaOH. In verschiedenen Ausführungsformen enthält Zusammensetzung B daher anstelle von NaOH Kaliumhydroxid (KOH) als Alkaliquelle, vorzugsweise in den oben angegeben Mengen, insbesondere bis 3,5 Gew.-%. Insbesondere werden die Alkalimetallhydroxide, vor allem KOH, in solchen Mengen eingesetzt, dass die erfindungsgemäßen pH-Werte der Zusammensetzungen erreicht werden.

Vorzugsweise enthalten die Geschirrspülmittel ferner mindestens ein Tensid. Dabei können die Tenside sowohl in Zusammensetzung A als auch in Zusammensetzung B oder beiden enthalten sein. Vorzugsweise ist das mindestens eine Tensid allerdings in Zusammensetzung A enthalten, ganz besonders bevorzugt in Mengen von bis zu 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A.

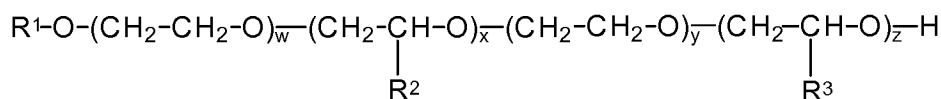
Die enthaltenen Tenside sind vorzugsweise nichtionische Tenside. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem

ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tenside 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.

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.

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 nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-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.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
-CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-
CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², nachfolgend auch als „Hydroxymischether“ bezeichnet, kann die Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ 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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, 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 oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 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, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden 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- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt 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 oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ 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 annehmen.

Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 4,0 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, insbesondere Zusammensetzung A, können ferner mindestens ein Sulfopolymer enthalten. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 8 Gew.-%, vor allem von 3 bis 6 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, die bis zu 6 Gew.-% Sulfopolymer enthalten. Das Sulfopolymer wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, wobei die wässrigen Lösungen typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 40 Gew.-% Sulfopolymere enthalten.

Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

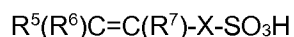
Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

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 $-H$, $-CH_3$, 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 $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

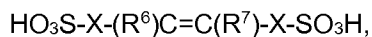
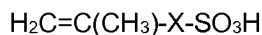
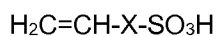
Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.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

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, 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 $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ und $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

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.

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 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 sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

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 erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Anionische Copolymere umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomere, Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere und nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere, werden daher 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 $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ 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.

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, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, alpha-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-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, 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.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymere beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

Generell kann der pH-Wert des Geschirrspülmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert (unverdünnt, gemessen bei 25 °C) der Zusammensetzung A in einem Bereich von 5,5 bis 8,5, vorzugsweise 6,5 bis 8,0, besonders bevorzugt von 7,0 bis 8,0, insbesondere bei ungefähr 7,5, und der pH-Wert der Zusammensetzung B liegt in einem Bereich von 9,0 bis 12, vorzugsweise 10,0 bis 11,5, bevorzugt größer als 10, insbesondere 10,5 bis 11,5. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise

Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid bevorzugt ist. Besonders bevorzugt wird zur Einstellung des pH-Werts die oben beschriebene Alkaliquelle verwendet. Auch wenn flüchtiges Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, zur Einstellung des pH-Werts verwendet werden können, wobei das Alkanolamin ist hierbei ausgewählt werden kann aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, wird vorzugsweise auf solche flüchtigen Alkaliquellen, insbesondere Ethanolamine verzichtet. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Zusammensetzungen daher weniger als 1,75 Gew.-% Alkanolamin, insbesondere Monoethanolamin, ganz besonders bevorzugt sind sie frei davon. Es wurde gefunden, dass das Weglassen solcher Alkanolamine, die Stabilität der Zusammensetzungen erhöht.

„Ungefähr“, wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet, bedeutet der Zahlenwert $\pm 5\%$. „Ungefähr 7,5“, bedeutet daher 7,125 bis 7,875.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Trikaliumcitrat $\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester),

insbesondere Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C₈-C₁₈-Alkylester, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Kalium- oder Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^ix)N^+ X^-$, in der R^{vi} bis R^ix für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Bismuth-, Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn²⁺) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels. Insbesondere kann beispielsweise Zinkacetat verwendet werden. Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind,

vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

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

Als Verdicker werden vorzugsweise Xanthan oder Polyacrylate eingesetzt. In verschiedenen Ausführungsformen enthält mindestens eine der Zusammensetzungen, vorzugsweise beide, mindestens einen Verdicker, beispielsweise ein Polyacrylat, typischerweise in einer Menge, die ausreichend ist, um die gewünschte Viskosität einzustellen, beispielsweise in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,75 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthält Zusammensetzung A:

(i) mindestens eine Amylase und mindestens eine Protease und optional mindestens ein weiteres Enzym ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pektinasen und/oder Mannanasen, Cellulasen, Perhydrolasen und Oxidoreduktasen, (ii) mindestens ein Calciumsalz, insbesondere Calciumchlorid (CaCl_2), in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf Zusammensetzung A, (iii) mindestens einen weiteren Enzymstabilisator der ausgewählt wird aus Boronsäuren, deren Salzen und Estern, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA), Peptiden, Peptidderivaten, Peptidaddukten, insbesondere Peptidaldehyd- und Peptidaldehydhydrogensulfit-Addukten, Polyolen, insbesondere Glycerin und Sorbitol, und Kombinationen der vorgenannten, (iv) mindestens ein Tensid, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A; und (v) mindestens ein Sulfopolymer, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A. Optional können auch Verdicker, Farbstoffe, Parfüm, Korrosionsinhibitoren und/oder Konservierungsstoffe sowie geringe Mengen an pH-Stellmitteln enthalten sein.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthält Zusammensetzung B:

(i) HEDP als Phosphonat in den oben angegebenen Mengen, insbesondere in Mengen von bis zu 3 Gew.-%, typischerweise 2-3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, (ii) Builder in Form einer Kombination von Citrat, Soda und MGDA, insbesondere in Mengen von

bis zu 17 Gew.-%, bis 15 Gew.-%, bzw. bis 5 Gew.-%, (iii) eine Alkaliquelle, vorzugsweise KOH, in einer Menge um den pH-Wert entsprechend einzustellen, und ggf. auch (iv) ein Klarspülpolymer, insbesondere ein kationisches Polyacrylat (d.h. ein Copolymer, welches neben Acrylsäure als Monomer auch kationisch geladene Monomere, insbesondere Diallyldialkylammoniumverbindungen, aufweist). Optional können auch Verdicker, Farbstoffe, Parfüm, Korrosionsinhibitoren und/oder Konservierungsstoffe enthalten sein.

Die Konfektionierung hierin beschriebener Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

In verschiedenen Ausführungsformen besitzt das Reinigungsmittel direkt nach der Herstellung eine Viskosität oberhalb 2000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C), insbesondere zwischen 2000 und 10000 mPas. Nach der Lagerung kann die Viskosität höher sein, beispielsweise größer 10000 mPas, wie zum Beispiel im Bereich 10000-50000 mPas, vorzugsweise um 35000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 5 rpm, 20°C).

Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel werden bevorzugt in einer Mehrkammerflasche, insbesondere in einer Zweikammerflasche, verpackt sowie aus dieser, vorzugsweise in die Dosierkammer der Geschirrspülmaschine, dosiert. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird das Geschirrspülmittel 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 16 und 22 g auf. Um ein optimales Reinigungs- und Klarspülergebnis zu erzielen, werden solche maschinellen Geschirrspülmittel bevorzugt, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit vorliegen und zwischen 0,001 und 1 g, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1 g, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,07 g und insbesondere zwischen 0,01 und 0,05 g des Polymers a) bzw. zwischen 0,1 und 2,5 g, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 g, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,9 g und insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 g nichtionische(s) Tensid(e) b) enthalten. 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.

Die Geschirrspülmittel in den vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden. In verschiedenen Ausführungsformen haben die Folien die Form von Mehrkammerpouches, wobei die Zusammensetzungen A und B räumlich getrennt in verschiedenen Kammern eines Pouches aus einer wasserlöslichen Folie vorliegen.

Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

Beispiele

Beispiel 1: Formulierungsstabilität

Die Stabilität folgender Formulierungen wurde durch Lagerung bei 40° über 4 Wochen ermittelt:

Tabelle 1: Zusammensetzung des maschinellen Geschirrspülmittels (Gew.-% Aktivsubstanz)

Enzymphase (EP) – Zubereitung A	Rez. 44	Rez. 33 (V)	Rez. 40 (V)	Rez. 43 (V)
Wasser	62	62	62	62
CaCl ₂	0,3	0,3	0,3	0,3
Amylase (Gew.% an aktivem Enzymprotein)	0,02	0,02	0,02	0,02
Protease (Gew.% an aktivem Enzymprotein)	0,2	0,2	0,2	0,2
Borsäure	-	4,00	4,00	4,00
4-FPBA	0,09	-	-	
Sorbitol	8,40	8,40	8,40	8,40
Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	4,5	5,70	4,5	4,5
Verdicker (Polyacrylat)	0,8	0,8	0,8	0,8
GLDA (Tetranatriumsalz)	-	9,40	-	11,7
MGDA (Tetranatriumsalz)	10,00	-	10,00	-
NaOH	-	1,94	1,16	1,38
Nichtionische Tenside	3,50	3,50	3,50	3,50
Natriumcitrat x 2H ₂ O	-	3,00	3,00	3,00
Zinkacetat	0,19	0,19	0,19	0,19
Reste (Parfüm, Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Wasser) (Gew.-%)	Ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert (unverdünnt, 25°C)	7,5	7,5	7,5	7,5
Stabilität (4 Wochen, 40°C)	stabil	Phasen- trennung/ Ausfällung	Bodensatz	Phasen- trennung/ Bodensatz

V=Vergleichsrezeptur

Alkaliphase (AP) Zubereitung B	Rez. 26	Rez. 21 (V)	Rez. 25 (V)	Rez. 28 (V)
Wasser	66	66	66	66
HEDP	2,5	2,5	2,5	2,5
Verdicker (Polyacrylat)	0,90	0,90	0,90	0,90
GLDA (Tetranatriumsalz)	-	3,4	-	3,4
MGDA (Tetranatriumsalz)	2,9	-	2,9	-

KOH	2,77	-	-	2,94
NaOH	-	2,10	2,15	-
Soda	9,00	9,00	9,00	9,00
Monoethanolamin	-	1,75	-	-
Kationisches Acrylatcopolymer	0,19	0,19	0,19	0,19
Natriumcitrat x 2H ₂ O	14,00	14,00	14,00	14,00
Reste (Parfüm, Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Wasser, etc.) (Gew.-%)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert (unverdünnt, 25°C)	10,6	11,3	10,6	10,6
Stabilität	stabil	Phasen-trennung	Leichte Ausflockung	Leichte Ausflockung

V = Vergleichsrezeptur

Beispiel 2: Reinigungsleistung beim automatischen Geschirrspülen

In einer Miele G698SC Geschirrspülmaschine wurde bei 50 °C (Programm „Normal“) und 21°dH Geschirr mit verschiedenen Anschmutzungen mit einer 1:1 Mischung der Enzym- und Alkaliphase (Rez.44 und 26 aus Beispiel 1; je 15 ml/job) gespült und nach jedem Spülzyklus visuell die Reinigungsleistung nach IKW bestimmt (Auswertung von 1-10, je höher der Wert, desto besser die Leistung, Unterschiede von mindestens 1 sind signifikant). Die Ergebnisse für die getesteten Rezepturen sind in der Tabelle 2 als arithmetische Mittelwerte aufgelistet. Höhere Werte bedeuten eine bessere Reinigungsleistung.

Tabelle 2: Reinigungsleistung auf enzymesensitiven Anschmutzungen

	Crème Brûlée	Eigelb	Pasta	Stärkemix
Rezeptur 1	7,0	4,5	6,2	9,3

Der Tabelle ist eindeutig zu entnehmen, dass die erfindungsgemäße Rezeptur auf protease- und amylasesensitiven Anschmutzungen eine besondere Leistung zeigt.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies flüssiges Geschirrspülmittel, vorzugsweise maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel zwei räumlich voneinander getrennte flüssige Zusammensetzungen A und B aufweist, wobei
 - (a) Zusammensetzung A phosphonatfrei ist, einen pH-Wert kleiner als 8,5, vorzugsweise von 8 oder weniger, noch bevorzugter von 7 bis 8, insbesondere von 7,5 aufweist, und umfasst:
 - (i) mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease und/oder Amylase;
 - (ii) mindestens einen zur Stabilisierung des mindestens einen Enzyms geeigneten Enzymstabilisator, wobei der mindestens eine Enzymstabilisator bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 0,1 Gew.-% Borsäure und/oder Borat umfasst, vorzugsweise frei von Borsäure und/oder Borat ist; und
 - (iii) mindestens einen Builder, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 9 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) umfasst, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere frei von GLDA ist, und wobei der mindestens eine Builder vorzugsweise Methylglycindiessigsäure (MGDA) umfasst; und
 - (b) Zusammensetzung B enzym- und calciumfrei ist, einen pH-Wert größer als 9, vorzugsweise größer als 10, insbesondere von größer 10 bis kleiner 11,5 aufweist, und umfasst:
 - (i) mindestens ein Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP); und
 - (ii) mindestens einen Builder, wobei der mindestens eine Builder bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A weniger als 3 Gew.-% Glutamindiessigsäure (GLDA) umfasst, vorzugsweise frei von GLDA ist, und wobei der mindestens eine Builder vorzugsweise ausgewählt wird aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Soda, Citrat und Kombinationen davon.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung A mindestens eine Amylase und mindestens eine Protease und optional mindestens ein weiteres Enzym ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pektinasen und/oder Mannanasen, Cellulasen, Perhydrolasen und Oxidoreduktasen enthält.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung A

- (i) als den mindestens einen Enzymstabilisator mindestens ein Calciumsalz, insbesondere Calciumchlorid (CaCl_2), in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf Zusammensetzung A enthält; und/oder
 - (ii) als den mindestens einen Enzymstabilisator eine oder mehrere Verbindung(en) enthält, der/die ausgewählt wird/werden aus Boronsäuren, deren Salzen und Estern, Peptiden, Peptidderivaten, Peptidaddukten, Polyolen und Kombinationen der vorgenannten.
- 4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung A
 - (i) mindestens ein Tensid enthält, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A; und/oder
 - (ii) mindestens ein Sulfopolymer enthält, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A; und/oder
 - (iii) mindestens einen Verdicker enthält, vorzugsweise Xanthan oder ein Polyacrylat.
- 5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung A enthält (i) mindestens eine Amylase und mindestens eine Protease und optional mindestens ein weiteres Enzym ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pektinasen und/oder Mannanasen, Cellulasen, Perhydrolasen und Oxidoreduktasen, (ii) mindestens ein Calciumsalz, insbesondere Calciumchlorid (CaCl_2), in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew.-% bezogen auf Zusammensetzung A, (iii) mindestens einen weiteren Enzymstabilisator der ausgewählt wird aus Boronsäuren, deren Salzen und Estern, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA), Peptiden, Peptidderivaten, Peptidaddukten, insbesondere Peptidaldehyd- und Peptidaldehydhydrogensulfid-Addukten, Polyolen, insbesondere Glycerin und Sorbitol, und Kombinationen der vorgenannten, (iv) mindestens ein Tensid, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A; und (v) mindestens ein Sulfopolymer, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung A.
- 6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung B

- (i) mindestens eine Alkaliquelle enthält, wobei die Alkaliquelle bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B weniger als 1,7 Gew.-% NaOH enthält, vorzugsweise frei von NaOH ist, und vorzugsweise KOH umfasst; und/oder
 - (ii) bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B weniger als 1,75 Gew.-% Monoethanolamin enthält, vorzugsweise frei von Monoethanolamin ist.
- 7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzung B
 - (i) das mindestens eine Phosphonat, insbesondere HEDP, in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,6 Gew.-% bezogen auf Zusammensetzung B enthält, insbesondere in einer Menge von nicht mehr als 300 mg Phosphor/job; und/oder
 - (ii) der mindestens eine Builder MGDA umfasst, vorzugsweise in Kombination mit einem von Soda und Citrat, noch bevorzugter in Kombination mit Soda und Citrat, insbesondere in einer Menge von bis 5,0 Gew.-% MGDA, bis 17 Gew.-% Citrat und bis 15 Gew.-% Soda jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung B.
- 8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polymeren, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
- 9. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
- 10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Einsatz kommt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C11D3/10 C11D17/04	C11D3/20	C11D3/33 C11D3/36 C11D3/386
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2009 046216 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12 May 2011 (2011-05-12) paragraphs [0031], [0032], [0051], [0052], [0057]; claims -----	1-10
X	US 2013/146101 A1 (GENTSCHEV PAVEL [DE] ET AL) 13 June 2013 (2013-06-13) paragraphs [0238], [0385] - [0387], [0162] - [0169]; claims -----	1-10
X	DE 10 2012 210992 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2 January 2014 (2014-01-02) page 12, paragraphs 38,63-66,111-112; claims; examples -----	1-10
A	DE 10 2009 027164 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 30 December 2010 (2010-12-30) paragraphs [0006], [0063], [0075]; claims -----	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 August 2016		Date of mailing of the international search report 31/08/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pfannenstein, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/063023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009046216 A1	12-05-2011	DE 102009046216 A1	12-05-2011
		EP 2494019 A1	05-09-2012
		KR 20120101641 A	14-09-2012
		WO 2011051419 A1	05-05-2011

US 2013146101 A1	13-06-2013	EP 1917342 A2	07-05-2008
		ES 2395044 T3	07-02-2013
		US 2009165821 A1	02-07-2009
		US 2013146101 A1	13-06-2013
		WO 2007025665 A2	08-03-2007

DE 102012210992 A1	02-01-2014	DE 102012210992 A1	02-01-2014
		EP 2679679 A1	01-01-2014

DE 102009027164 A1	30-12-2010	DE 102009027164 A1	30-12-2010
		EP 2446011 A1	02-05-2012
		US 2012090645 A1	19-04-2012
		WO 2010149696 A1	29-12-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C11D3/10 C11D17/04	C11D3/20 C11D3/33 C11D3/36 C11D3/386
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2009 046216 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. Mai 2011 (2011-05-12) Absätze [0031], [0032], [0051], [0052], [0057]; Ansprüche	1-10
X	US 2013/146101 A1 (GENTSCHEV PAVEL [DE] ET AL) 13. Juni 2013 (2013-06-13) Absätze [0238], [0385] - [0387], [0162] - [0169]; Ansprüche	1-10
X	DE 10 2012 210992 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2. Januar 2014 (2014-01-02) Seite 12, Absätze 38,63-66,111-112; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	DE 10 2009 027164 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 30. Dezember 2010 (2010-12-30) Absätze [0006], [0063], [0075]; Ansprüche	1-10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2016		31/08/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pfannenstein, Heide

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/063023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009046216 A1	12-05-2011	DE 102009046216 A1	12-05-2011
		EP 2494019 A1	05-09-2012
		KR 20120101641 A	14-09-2012
		WO 2011051419 A1	05-05-2011

US 2013146101 A1	13-06-2013	EP 1917342 A2	07-05-2008
		ES 2395044 T3	07-02-2013
		US 2009165821 A1	02-07-2009
		US 2013146101 A1	13-06-2013
		WO 2007025665 A2	08-03-2007

DE 102012210992 A1	02-01-2014	DE 102012210992 A1	02-01-2014
		EP 2679679 A1	01-01-2014

DE 102009027164 A1	30-12-2010	DE 102009027164 A1	30-12-2010
		EP 2446011 A1	02-05-2012
		US 2012090645 A1	19-04-2012
		WO 2010149696 A1	29-12-2010
