

(19)



(11)

EP 4 098 728 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.12.2022 Patentblatt 2022/49

(21) Anmeldenummer: **21177323.9**

(22) Anmeldetag: **02.06.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/02 (2006.01) **C11D 3/04** (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/43** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**C11D 1/02; C11D 3/0047; C11D 3/046; C11D 3/43;
C11D 11/0094**

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

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

(72) Erfinder:
• **Tollkoetter, Alexander
40721 Hilden (DE)**
• **Victor, Peter
41470 Neuss (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VISKOSITÄTSMODIFIZIERTER
HANDGESCHIRRSPÜLMITTEL**

(57) Verfahren zur Herstellung einer Handgeschirrspülzusammensetzung umfassend die Schritte: Bereitstellen wenigstens eines Tensides;
Bereitstellen wenigstens ein anorganisches Salzes;
Bereitstellen von organischem Lösungsmittel, und

Einstellen des pH-Wertes der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7 und 8,5, dadurch gekennzeichnet, dass
das Bereitstellen des Lösungsmittels vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt.

EP 4 098 728 A1

Beschreibung

[0001] Geschirrspülmittel, insbesondere flüssige Geschirrspülmittel für die manuelle Reinigung, von Geschirr sind bekannt. Allerdings werden niedrigviskose Handgeschirrspülmittel vom Verbraucher als qualitativ geringerwertiger wahrgenommen. Daher stellt die Viskosität ein wichtiges Qualitätskriterium für Handgeschirrspülmittel dar. Gleichzeitig sollen moderne Handgeschirrspülmittel umweltschonend produziert werden und gleichzeitig eine möglichst gute Reinigungsleistung aufweisen. Eine weitere Besonderheit von Handgeschirrspülmitteln stellt die Anforderung dar, dass diese schonend zur Haut sein sollten.

[0002] Die Anforderungen, die an moderne Handgeschirrspülmittel gestellt werden, sind vor diesem Hintergrund also entsprechend hoch. Insbesondere die Einstellung der Viskosität im Herstellungsprozess stellt eine Herausforderung dar. So können Viskositätsspitzen der Zusammensetzungen die homogene Vermischung der Komponenten mittels Rührwerkzeugen erschweren, sodass die Prozesse energieaufwändiger und zeitaufwändiger oder sogar gänzlich unmöglich werden.

[0003] Insgesamt besteht also die ein Bedarf nach Handgeschirrspülmitteln, die den oben genannten Anforderungen genügen.

[0004] Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegt, besteht also darin, ein Verfahren bereitzustellen für die Herstellung von Handgeschirrspülmitteln die einerseits vom Verbraucher als qualitativ hochwertig wahrgenommen werden, als auch umweltfreundlich prozessierbar sind und gleichzeitig eine gute Hautverträglichkeit aufweisen.

[0005] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer Handgeschirrspülmittelzusammensetzung umfassend die Schritte:

Bereitstellen wenigstens eines Tensides;

Bereitstellen wenigstens ein anorganisches Salzes;

Bereitstellen von organischem Lösungsmittel, und

Einstellen des pH-Wertes der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7 und 8,5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bereitstellen des Lösungsmittels vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt.

[0006] Es wurde überraschend festgestellt, dass das Verfahren das gute Viskositätsprofil, welches durch die Wechselwirkung von anorganischem Salz und Lösungsmittel bei pH-Werten von etwa 7 erreicht wird, ausnutzt, wobei wesentlich ist, dass die pH Wert Einstellung nach Dosierung des Lösungsmittel erfolgt.

[0007] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Viskosität der Zusammensetzung wenigstens 1000 cps bis 4000 cps.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform beträgt die Viskosität der Zusammensetzung wenigstens 1500 cps bis 2500 cps.

Gemäß einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform beträgt die Viskosität der Zusammensetzung wenigstens 1800 cps bis 2200 cps.

[0008] Die Viskosität wird mittels eines Brookfield LVDV II+, Spindel 31 bei einer Temperatur von 20°C, mit 12 Upm bestimmt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei der pH-Wert der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7,5 und 8,5 eingestellt wird.

[0009] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren beschrieben, wobei das Bereitstellen des gesamten organischen Lösungsmittels vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt. Nach der pH-Wert Einstellung, welche bevorzugt mittels einer Säure stattfindet, wird gemäß dieser Ausführungsform kein weiteres organisches Lösungsmittel mehr hinzugefügt. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass die pH-Wert Einstellung bei einem optimierten Viskositätsprofil erfolgt.

[0010] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Verfahren beschrieben, wobei das Bereitstellen anorganischen Salzes vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt. Nach der pH-Wert Einstellung, welche bevorzugt mittels einer Säure stattfindet, wird gemäß dieser Ausführungsform kein weiteres anorganisches Salz mehr hinzugefügt. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass verhindert wird, dass sich der eingestellte pH-Wert der Zusammensetzung durch die Zugabe von weiterem Salz verändert.

[0011] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei das Salz ein Alkalihalogenid und/oder ein Erdalkalihalogenid ist, bevorzugt Natriumchlorid.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei die Menge an anorganischem Salz wenigstens 2 Gew.-% beträgt, bevorzugt wenigstens 4 Gew.-%.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Gesamtmenge an Lösungsmittel wenigstens 1 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 2 Gew.-% und weiter bevorzugt wenigstens 2, 5 Gew.-%.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei das Verhältnis von Gesamtensidgehalt zu Lösungsmittel weniger als 10 beträgt, bevorzugt zwischen 4 und 6 liegt, und weiter bevorzugt 4

oder 5 ist.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei das Lösungsmittel Ethanol und/oder Cumolsulfonat umfasst.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei die Zusammensetzung wenigstens ein Enzym umfasst.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei die Zusammensetzung ein anionisches Tensid umfasst.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei die Zusammensetzung ein Aminoxyd und/oder ein Betain Tensid umfasst.

[0019] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren beschrieben, wobei die Gesamtmenge an Tensid wenigstens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 12 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 20 Gew.-%.

[0020] Im Sinne der Erfindung erfolgt ein Bereitstellen von organischem Lösungsmittel vor dem Einstellen des pH-Wertes der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7 und 8,5.

[0021] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 7 und 8,5 nach Bereitstellen wenigstens eines anionischen Tensids. Nach Zugabe des anionischen Tensids, welches basisch wirkt, erfolgt das Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 7 und 8,5 mittels Zugabe einer Säure, beispielsweise Citronensäure.

Gemäß einer Ausführungsform findet ein Einstellen des pH-Wertes nach Bereitstellen des anorganischen Salzes statt.

[0022] Gemäß einer alternativen Ausführungsform findet ein Einstellen des pH-Wertes vor Bereitstellen des wenigstens einen anorganischen Salzes statt.

[0023] Sofern im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine Reihenfolge von Prozessschritten angegeben ist, so ist im Hinblick auf die zugegebene Menge der Komponente im angegebenen Prozessschritt bevorzugt, dass diese wenigstens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, der Gesamtmenge der Komponente in der Zusammensetzung betrifft.

[0024] So wäre beispielsweise der Prozessschritt "Bereitstellen von organischem Lösungsmittel vor dem Einstellen des pH-Wertes der Zusammensetzung" dahingehend aufzufassen, dass wenigstens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 90 Gew.-%, der Gesamtmenge des Lösungsmittels vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt.

[0025] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei der Anteil an Aminoxyden, die einen C16 oder längeren Rest aufweisen, weniger als 20 %, weiter bevorzugt weniger als 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminoxyde in der Zusammensetzung ist.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei das anionische Tensid in einer Menge von wenigstens 4 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorliegt.

[0027] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei Aminoxyd in einer Menge von wenigstens 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorliegt.

[0028] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei Betain in einer Menge von wenigstens 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung vorliegt.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei die Zusammensetzung ein organisches Lösungsmittel umfasst, welches bevorzugt Ethanol ist und weiter bevorzugt wenigstens in einer Menge von 2 Gew.-% vorliegt.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei der Anteil an Aminoxyden, die einen C12 Rest aufweisen zwischen 50 und 85 % bezogen auf die Gesamtmenge an Aminoxyd beträgt, bevorzugt zwischen 60 und 85 %.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei der Anteil an Aminoxyden, die einen C14 Rest aufweisen, zwischen 20 und 35 % bezogen auf die Gesamtmenge an Aminoxyd beträgt.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei der Anteil an Aminoxyden, die nur C10 oder kleinere Reste aufweisen, weniger als 5 % bezogen auf die Gesamtmenge an Aminoxyd beträgt.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Handgeschirrspülzusammensetzung beschrieben, wobei das Tensidsystem mindestens ein anionisches Tensid, ausgewählt aus Ethersulfaten, Alkylsulfaten und Mischungen davon enthält.

[0034] Handgeschirrspülzusammensetzung wobei die Geschirrspülzusammensetzung mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Enzymen, organischen Lösungsmitteln, Enzymen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln so-

wie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthält.

[0035] In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung ferner auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zur manuellen Reinigung von Geschirr.

[0036] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Tensid" bedeutet daher beispielsweise, dass nur eine Art von Tensidverbindung oder mehrere verschiedene Arten von Tensidverbindungen, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

[0037] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Geschirrspülmitteln angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die in dem Geschirrspülmittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem Tensid", auf die Gesamtmenge von Tensiden, welche in dem Geschirrspülmittel enthalten sind, bezieht, wenn nicht explizit etwas anderes angegeben ist.

[0038] Zahlenwerte, die hierin ohne Dezimalstellen angegeben sind, beziehen sich jeweils auf den vollen angegebenen Wert mit einer Dezimalstelle. So steht beispielsweise "99%" für "99,0%".

[0039] Der Ausdruck "ungefähr" "ca." oder "etwa", in Zusammenhang mit einem Zahlenwert, bezieht sich auf eine Varianz von $\pm 10\%$ bezogen auf den angegebenen Zahlenwert, bevorzugt $\pm 5\%$, besonders bevorzugt $\pm 1\%$.

[0040] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass die jeweilige Verbindung grundsätzlich enthalten sein kann, dann allerdings in einer Menge vorliegt, die eine Funktion der anderen Komponenten nicht beeinträchtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von" einer bestimmten Verbindung bevorzugt ein Gesamtgewicht von unter 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, insbesondere frei von dieser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, angesehen.

[0041] Numerische Bereiche, die in dem Format "in/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.

[0042] Angaben über das Molekulargewicht beziehen sich auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht in g/mol, falls nicht explizit das zahlenmittlere Molekulargewicht genannt ist. Molekulargewichte werden bevorzugt mittels GPC unter Verwendung von Polystyrol-Standards ermittelt.

[0043] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0044] Sind Bestandteile der vorliegenden Mittel Salze, so handelt es sich dabei bevorzugt um Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der jeweiligen Verbindungen, stärker bevorzugt um die Alkalimetallsalze, insbesondere um die Natrium- oder Kaliumsalze, am stärksten bevorzugt Natriumsalze, davon. Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0045] In der vorliegenden Erfindung sind substituierte Reste bevorzugt solche Reste, in welchen der Substituent ausgewählt ist aus -F, -Cl, -Br, -OH, -OC1-4Alkyl, =O, -NH₂, oder -N(C1-4Alkyl)₂, bevorzugt ersetzt dabei der Substituent ein oder mehrere H Atome.

[0046] 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 oder jede Ausführungsform aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Beispielsweise können beschriebene Merkmale oder Ausführungsformen der Geschirrspülmittel auch auf die beanspruchten Verwendungen angewendet werden, und umgekehrt. 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.

[0047] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel ist bevorzugt im Wesentlichen frei von kationischen Tensiden.

[0048] Gemäß einer Ausführungsform weist die Zusammensetzung mindestens eine Alkylbenzolsulfonat auf, welches dabei bevorzugt einen

C2-18 Alkylrest aufweisen. Besonders bevorzugt ist es Cumolsulfonat. Erfindungsgemäß verstehen sich unter dem Merkmal Alkylbenzolsulfonat lediglich ein mit einem Alkylrest substituierte Benzolring, der ferner einen Sulfonatrest trägt.

[0049] In bevorzugten Ausführungsformen ist das mindestens eine Alkylbenzolsulfonat in 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in 0,5 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0050] Das mindestens eine Fettalkoholsulfat ist bevorzugt ausgewählt aus C8-18 Fettalkoholsulfaten, Besonders

bevorzugte Fettalkoholsulfate sind abgeleitet von C12-18-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol. Insbesondere ist Natriumlaurylsulfat bevorzugt.

[0051] In bevorzugten Ausführungsformen ist das mindestens eine Fettalkoholsulfat in 0,5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt in 3 bis 15 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Aminoxid eine Verbindungen, die die Formel $R_1R_2R_3NO$ aufweist, wobei jedes R_1 , R_2 und R_3 unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxy-substituierte, C1-C30 Kohlenwasserstoffkette ist. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R_1 C10-C16 Alkyl und R_2 und R_3 jeweils unabhängig C1-C4 Alkyl sind, insbesondere C10-C16 Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. Das mindestens eine Aminoxid ist bevorzugt ausgewählt aus C12-16 Aminoxiden, insbesondere bevorzugt aus niederkettigen C12-14 Alkyldimethylaminoxiden.

[0053] In bevorzugten Ausführungsformen ist das mindestens eine Aminoxid in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt in 0,5 bis 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0054] Falls vorhanden, so ist das mindestens eine weitere anionische, nichtionische oder zwitterionische Tensid, bevorzugt in 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt in 1 bis 25 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0055] Als weitere anionische Tenside sind alle für Geschirrspülmittel bekannten anionischen Tenside geeignet.

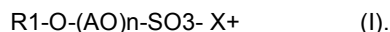
[0056] Geeignete weitere Tenside sind beispielsweise alpha-Olefin sulfonate. Bevorzugte alpha-Olefin sulfonate sind ausgewählt aus C10-20 alpha-Olefin sulfonaten, stärker bevorzugt aus linearen C10-20 alpha-Olefin sulfonaten. Insbesondere ist es ausgewählt aus C12-14 alpha-Olefin sulfonaten; am stärksten bevorzugt ist es ein lineares C12-14 alpha-Olefin sulfonat.

[0057] Das mindestens eine alpha-Olefin sulfonat ist dabei bevorzugt in 2,5 bis 45 Gew.-%, stärker bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in 5 bis 25 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0058] Ein geeignetes alpha-Olefin sulfonat ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Bio-Terge® AS-40 der Firma Stephan kommerziell erhältlich.

[0059] In einer Ausführungsform ist das mindestens eine weitere anionische Tensid ausgewählt aus Ethersulfaten, Alkylsulfaten und Mischungen davon.

[0060] Bevorzugte Ethersulfate sind solche der Formel (I)

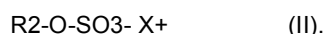


[0061] In dieser Formel (I) steht R_1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R_1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R_1 sind abgeleitet von C12-C18-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C10-C20-Oxoalkoholen.

[0062] X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0063] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxid-gruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0064] Weitere geeignete anionischen Tenside sind die Alkylsulfate, welche sich nicht von Fettalkoholen ableiten, der Formel



[0065] In dieser Formel (II) steht R_2 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R_2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind sie von C10-20-Oxoalkoholen abgeleitet.

[0066] X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0067] Falls vorhanden, so ist das mindestens eine weitere nichtionische Tensid in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt in 1 bis 8 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0068] Als weitere nichtionische Tenside sind alle für Geschirrspülmittel bekannten nichtionischen Tenside geeignet.

[0069] In einer Ausführungsform ist das mindestens eine weitere nichtionische Tensid ausgewählt aus alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylglykosiden und alkoxylierten Alkoholen und Mischungen davon.

[0070] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0071] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0072] Ebenfalls geeignet sind Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 2 bis 1, 4.

[0073] In einer Ausführungsform sind die weiteren nichtionischen Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole ausgewählt. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiels Kokos-, Palm-, Talgfett oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C8-11-Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-14-Alkohol mit 3 EO und C12-18-Alkohol mit 5 EO.

[0074] In verschiedenen Ausführungsformen beträgt die Gesamtmenge der Tenside, d.h. des Tensidsystems, bezogen auf das Gewicht des Mittels 2,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, noch bevorzugter 6 bis 50 Gew.-%.

[0075] Das Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden Erfindung kann ferner mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organischen Lösungsmitteln, Enzymen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthalten.

[0076] In einer Ausführungsform sind die Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Geschirrspülmittelmittel. Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

[0077] Daneben können dem Geschirrspülmittel organische Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete organische Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Insbesondere ist Ethanol bevorzugt. Bevorzugt ist das organische Lösungsmittel in 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0078] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel können in verschiedenen Ausführungsformen ferner mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease enthalten. Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

[0079] Bei den erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Proteasen handelt es sich vorzugsweise um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante vorzugsweise aus einer der folgenden ausgewählt ist:

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),

- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, vorzugsweise aus *Bacillus lentus* (DSM 5483),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
- 5 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- 10 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

[0080] Beispiele für die in den hierin beschriebenen Mitteln einsetzbaren Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Bevorzugt sind hier insbesondere solche Protease-Varianten, die gegenüber dem BLAP wt (Wildtyp) Enzym, in der Zählung gemäß BLAP wt, mindestens eine Mutation an R99 aufweisen, insbesondere R99E oder R99D, 15 insbesondere bevorzugt ist R99E, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere bevorzugt sind die BLAP-Varianten, wie sie in SeqID No 4 oder 5 der WO 2014/177430 beschrieben sind.

[0081] In den hierin beschriebenen Geschirrspülmitteln können die einzusetzenden Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In flüssigen Mitteln werden die Enzyme bevorzugt als 25 Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0082] Die Proteasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabiler, 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 30 mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0083] 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 35 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 Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0084] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist. 40

[0085] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können alternativ oder neben der mindestens einen Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen.

[0086] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält besonders bevorzugt ferner mindestens eine Amylase. 45

[0087] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine β -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. 50 überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase. Die genannten Enzyme können alle wie oben für die Proteasen beschrieben konfektioniert sein.

[0088] In erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist das mindestens ein Enzym, vorzugsweise die mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase in einer Menge von 0,01 - 1,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 1,2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, in diesem enthalten. 55

[0089] In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym/die Enzyme mit Enzymstabilisatoren in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzym-Zubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten 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. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Geschirrspülmittel führen. Geeignete Enzymstabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt. In verschiedenen Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße Mittel dementsprechend zusätzlich einen oder mehrere Enzymstabilisatoren aufweisen.

[0090] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0091] Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0092] Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

[0093] Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

[0094] Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden.

[0095] Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C1-4-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C10-30-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C1-4-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30-Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören.

[0096] Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0097] Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0098] Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

[0099] Daneben können noch ein oder mehrere weitere - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist) oder Acticide MBR 1 oder Acticide CMB 2, organische Salze, Desinfektionsmittel, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin,

pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamameliextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0100] Na-Xylolsulfonat kann als Additiv verwendet werden.

[0101] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit - ein Bereich von 4 bis 9.

[0102] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

Beispielzusammensetzungen:

[0103] Die Beispielzusammensetzungen, die in Tabelle 1 gezeigt sind, wurden anhand einer Grundrezeptur umfassend 6,4 Gew.-% anionisches Tensid und 1,6 % Aminoxidsid tensid bereitgestellt. Die Gesamtmenge an Tensid beträgt also 8 Gew.-%. Die Rezeptur enthielt ferner noch geringere Mengen Duftstoffe und Farbstoffe sowie Protease und Amylase Enzyme.

Tabelle 1

Beispiel	Bezugszeichen	EtOH	CS	AM / LMges	NaCl
C1	10	0	0,6	13	4,4
E1	50	1,5	0,6	4	6,7
E2	30	0,75	0,6	6	5,27
E3	40	1,125	0,6	5	6
E4	80	1,5	0,6	4	7,65
E5	70	1,5	0,6	4	7,2

[0104] Alle Angaben sind als Gew.-% in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung gemacht.

Die Zusammensetzungen ergeben sich additiv aus den Werten von Tabelle 1 und der Grundrezeptur. Gemäß Tabelle 1 umfasst das Lösungsmittel Ethanol und Cumolsulfonat, CS. In der Tabelle ist ferner das Verhältnis der Gesamttensidmenge zur Gesamtmenge Lösungsmittel angegeben. Die Viskositätskurven sind in Figur 1 gezeigt.

[0105] Die erfindungsgemäßen Beispielrezepturen E1 bis E5 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere ein gutes Viskositätsprofil im hautfreundlichen pH Bereich von wenigstens 7 aufzeigen. Dabei sind die Viskositäten der Zusammensetzungen derart, dass die Zusammensetzungen vom Verbraucher als qualitativ hochwertig wahrgenommen werden und die Viskosität innerhalb des betreffenden pH Bereichs eine verhältnismäßig geringe/stabile Veränderung in Abhängigkeit vom pH-Wert aufweisen. Die homogene Vermischung der Komponenten mittels Rührwerkzeugen war ausreichend gut möglich.

[0106] Die Vergleichsrezeptur C1 zeigte hingegen ein ungeeignetes Viskositätsprofil. Zwar konnten hohe Viskositätswerte erreicht werden. Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Beispielrezepturen waren diese allerdings nicht ausreichend konstant/stabil in Abhängigkeit vom pH Wert. Der Herstellungsprozess einer solchen Zusammensetzung wird wegen der Viskositätsspitzen erheblich erschwert bis gänzlich unmöglich gemacht, da eine ausreichende Vermischung der Zusammensetzung mittels Rührwerkzeugen verhindert wird. Erfolgt die pH Wert Einstellung also zu einem frühen Zeitpunkt, insbesondere vor Zugabe des Lösungsmittels, besteht die Gefahr, dass die Zusammensetzung nicht mehr vermischt werden kann und der Energieeintrag deutlich steigt. Eine Einstellung des pH Wertes vor Zugabe von anorganischem Salz und vor Zugabe von Lösungsmittel wäre zwar im Hinblick auf die zu diesem Zeitpunkt geringe Viskosität möglich, ist jedoch dahingehend ungeeignet, da sich der pH Wert durch die Zugabe des Salzes deutlich verändert.

[0107] Die Zusammensetzung E2 weist insgesamt einen leichten Peak in der Viskosität auf. Das Verhältnis von Gesamttensidgehalt zu Lösungsmittel beträgt 6. Daher wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein Verhältnis von Gesamttensidgehalt zu Lösungsmittel beschrieben, welches kleiner ist als 10, insbesondere 4 bis 5 beträgt, wie

dies in den Beispielen E1, E3, E4, und E5 der Fall ist.

[0108] Es wurde nun überraschend festgestellt, dass das Verfahren das gute Viskositätsprofil, welches durch die Wechselwirkung von anorganischem Salz und Lösungsmittel bei pH-Werten von etwa 7 erreicht wird, ausnutzt, wobei wesentlich ist, dass die pH Wert Einstellung nach Dosierung des Lösungsmittel erfolgt.

[0109] Ferner wurden Beispielzusammensetzungen bei höherem Gesamttensidgehalt bereitgestellt. Die entsprechenden Beispielzusammensetzungen, die in Tabelle 2 gezeigt sind, wurden anhand einer Grundrezeptur umfassend 16 Gew.-% anionisches Tensid und 4 % Aminoxidtensid bereitgestellt. Die Gesamtmenge an Tensid beträgt also 20 Gew.-%. Die Rezeptur enthielt ferner noch geringere Mengen Duftstoffe und Farbstoffe sowie Protease und Amylase Enzyme.

Tabelle 2

Beispiel	Bezugszeichen	EtOH	CS	AM / LMges	NaCl
C2	110	1	1	10	1,875
E6	150	3,9	1	4	4,9

[0110] Alle Angaben sind als Gew.-% in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung gemacht.

Die Zusammensetzungen ergeben sich additiv aus den Werten von Tabelle 2 und der Grundrezeptur. Gemäß Tabelle 2 umfasst das Lösungsmittel Ethanol und Cumolsulfonat, CS. In der Tabelle ist ferner das Verhältnis der Gesamttensidmenge zur Gesamtmenge Lösungsmittel angegeben. Die Viskositätskurven sind in Figur 2 gezeigt.

[0111] Die Vergleichsrezeptur C2 zeigte einen noch stärker ausgeprägten Viskositätspeak als in den Zusammensetzungen mit geringeren Gesamttensidmengen C1. Die bereits dargestellte Problematik gilt also für höhere Gesamttensidgehalte ganz besonders.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung E6 zeichnet sich durch ein besonders stabiles Viskositätsprofil aus. Im Vergleich zu den Rezepturen E1 bis E5 mit geringerem Gesamttensidgehalt wird eine noch bessere Stabilisierung der Viskosität erreicht.

[0112] Abschließend ist also festzustellen, dass die vorteilhafte Stabilisierung der Viskositätskurve insbesondere bei höheren Gesamttensidmengen von wenigstens 12 Gew.-% stattfindet. Hier ist das Verhältnis von Gesamttensidgehalt zu Lösungsmittel also ebenfalls bevorzugt kleiner als 10, insbesondere zwischen 4 und 6, weiter bevorzugt 4 oder 5.

[0113] Deshalb folgt, dass die erfindungsgemäße Verfahrensschrittfolge, dahingehend, dass die pH Wert Einstellung nach Dosierung des Lösungsmittel erfolgt, die verstärkte Wechselwirkung von anorganischem Salz und Lösungsmittel im Falle von höheren Gesamttensidkonzentrationen noch besser ausnutzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Handgeschirrspülzusammensetzung umfassend die Schritte:

Bereitstellen wenigstens eines Tensides;
 Bereitstellen wenigstens ein anorganisches Salzes;
 Bereitstellen von organischem Lösungsmittel, und
 Einstellen des pH-Wertes der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7 und 8,5,
dadurch gekennzeichnet, dass
 das Bereitstellen des Lösungsmittels vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der pH-Wert der Zusammensetzung auf einen Wert zwischen 7,5 und 8,5 eingestellt wird.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Salz ein Alkalihalogenid und/oder ein Erdalkalihalogenid ist, bevorzugt Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge an anorganischem Salz wenigstens 2 Gew.-% beträgt, bevorzugt wenigstens 4 Gew.-%.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von Gesamttensidgehalt zu Lösungsmittel weniger als 10 beträgt, bevorzugt zwischen 4 und 6, weiter bevorzugt 4 oder 5 liegt.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel Ethanol und/oder Cumolsulfonat

umfasst.

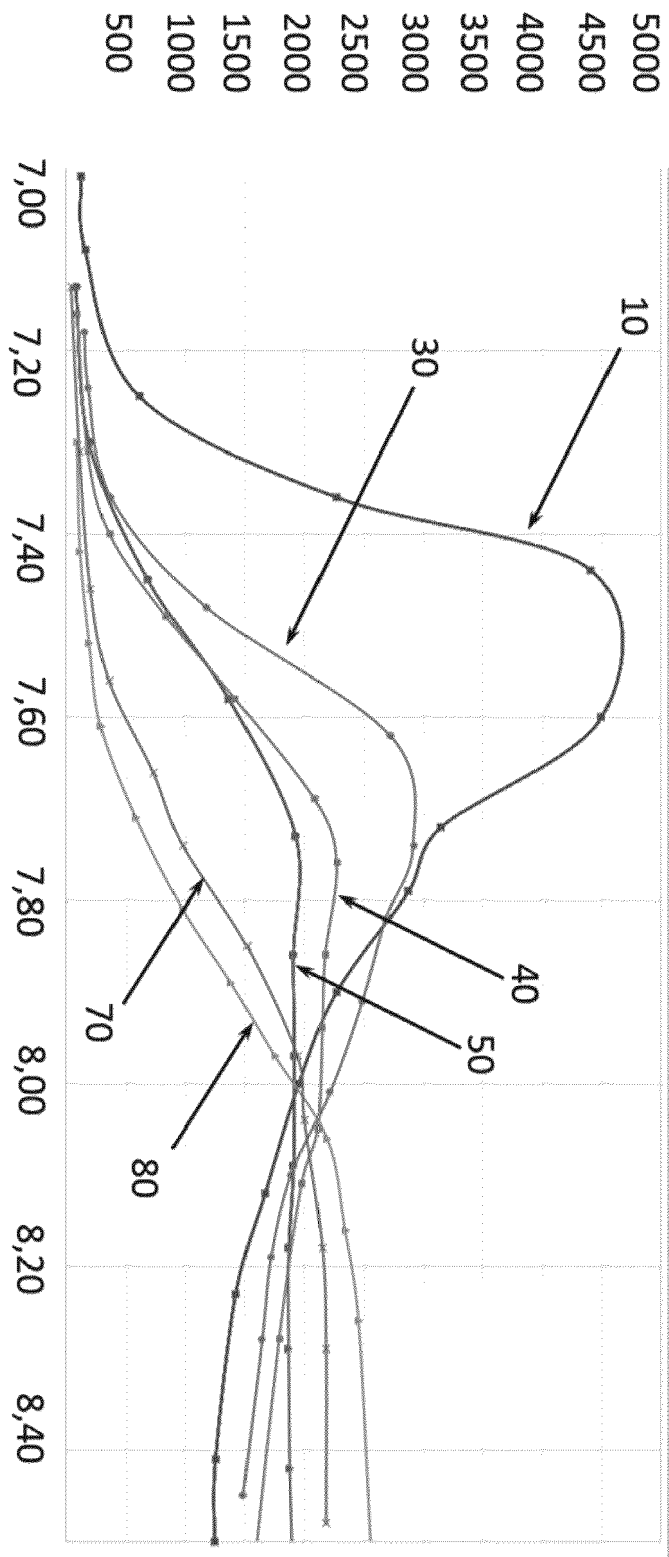
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung wenigstens ein Enzym umfasst.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung wenigstens ein anionisches Tensid umfasst.

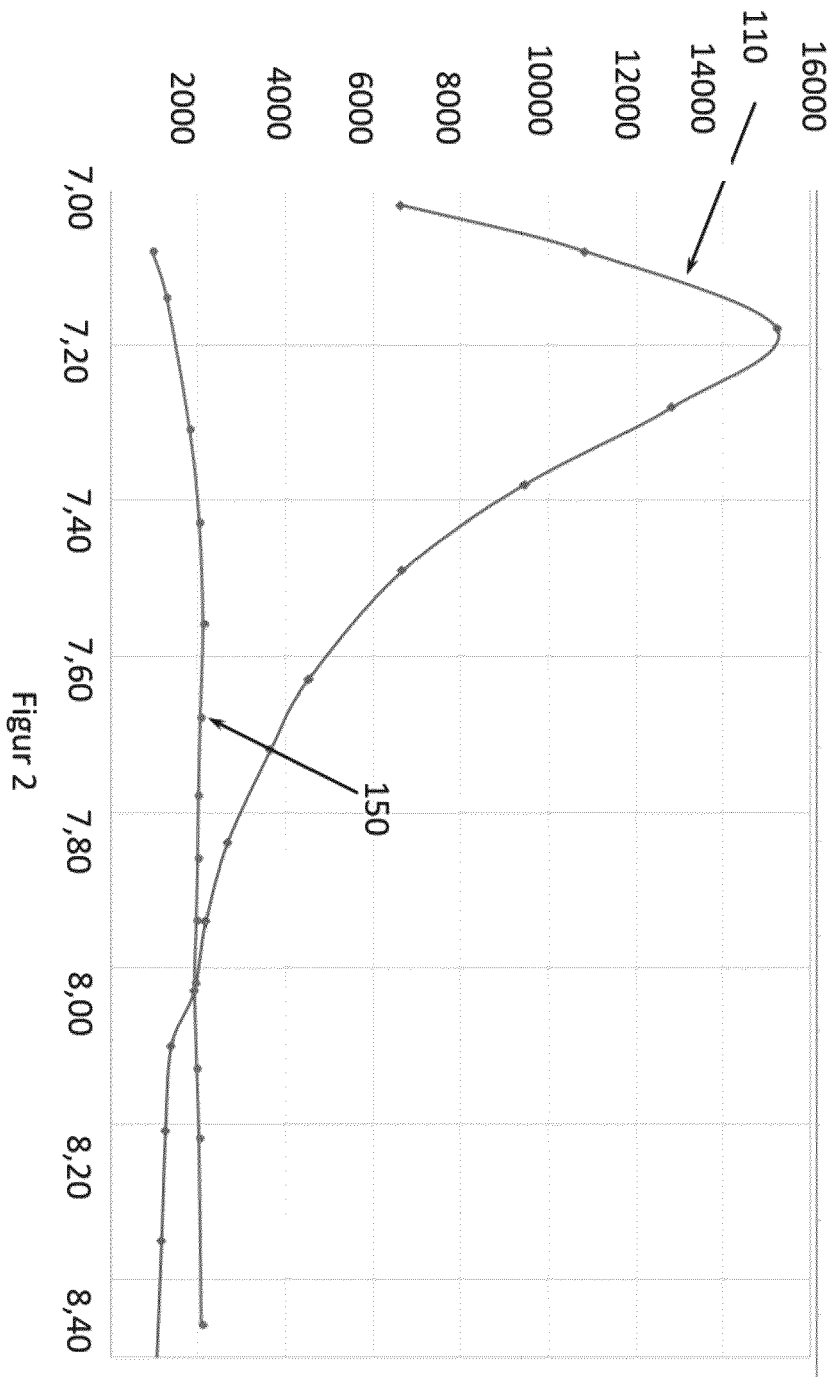
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung wenigstens ein Aminoxid und/oder ein Betain Tensid umfasst.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bereitstellen des anorganischen Salzes vor der Einstellung des pH-Wertes erfolgt.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gesamtmenge an Tensid wenigstens 5 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 12 Gew.-% beträgt, weiter bevorzugt wenigstens 20 Gew.-%.



Figur 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 17 7323

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2012/082096 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; TARNG JIASHI [US]; GAMBONI JOAN [US]) 21. Juni 2012 (2012-06-21) * Tabelle 7 * * Vergleichsbeispiel 2 * * Absatz [0097] *	1,3,4,6, 8-11	INV. C11D1/02 C11D3/04 C11D3/00 C11D3/43 C11D11/00
X	EP 1 111 031 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) * Beispiele, Zusammensetzung IV *	1-3,5,6, 8-11	
X	EP 0 476 212 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 25. März 1992 (1992-03-25) * Beispiele, Zusammensetzung 5 *	1,2,4-8, 10,11	
X	US 4 070 309 A (JACOBSEN RONALD LOWELL) 24. Januar 1978 (1978-01-24) * Beispiel 1, Zusammensetzung 1 *	1-3,5,6, 8-11	
A	EP 3 670 637 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. Juni 2020 (2020-06-24) * Absatz [0017] * * Tabellen 1, 2 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. Oktober 2021	Prüfer Placke, Daniel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 17 7323

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

13-10-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012082096 A1	21-06-2012	AU 2010365414 A1	02-05-2013
		CA 2818717 A1	21-06-2012
		EC SP13012680 A	30-08-2013
		EP 2652107 A1	23-10-2013
		US 2013281344 A1	24-10-2013
		UY 33793 A	31-01-2012
		WO 2012082096 A1	21-06-2012
EP 1111031 A1	27-06-2001	AU 3075501 A	03-07-2001
		EP 1111031 A1	27-06-2001
		WO 0146370 A1	28-06-2001
EP 0476212 A1	25-03-1992	AR 245195 A1	30-12-1993
		AU 8665891 A	15-04-1992
		CA 2090239 A1	18-03-1992
		CN 1060492 A	22-04-1992
		EP 0476212 A1	25-03-1992
		IE 913265 A1	25-02-1992
		JP H06501282 A	10-02-1994
		NZ 239799 A	26-08-1994
		PT 98980 A	31-08-1992
		TR 26008 A	01-11-1993
		US 5229028 A	20-07-1993
		WO 9205238 A1	02-04-1992
US 4070309 A	24-01-1978	BE 857227 A	27-01-1978
		CA 1087478 A	14-10-1980
		DE 2733412 A1	02-02-1978
		FR 2359893 A1	24-02-1978
		GB 1579689 A	19-11-1980
		IT 1080759 B	16-05-1985
		JP S5349004 A	04-05-1978
		NL 7708264 A	31-01-1978
		US 4070309 A	24-01-1978
EP 3670637 A1	24-06-2020	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2014177430 A [0080]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0090]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 25035 69 2 [0095]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 25852 37 3 [0095]
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 52-51-7 [0099]