

(19)



(11)

EP 4 574 954 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.2025 Patentblatt 2025/26

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/22 (2006.01) **C11D 3/33** (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **24217331.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/222; C11D 3/33; C11D 3/361;
C11D 17/0008; C11D 2111/14

(22) Anmeldetag: **04.12.2024**

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

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

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

(30) Priorität: **19.12.2023 DE 102023212964**

(54) **FLÜSSIGES REINIGUNGSMITTEL MIT PHOSPHONAT UND XANTHAN**

(57) Die Erfindung betrifft bei 20 °C flüssige Reinigungsmittel, welche 0,2 bis 6,0 Gew.-% Phosphonate, aber weder Homopolymere von Acrylsäure und Methac-

rylsäure noch Co- oder Terpolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren enthalten.

EP 4 574 954 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft bei 20 °C flüssige Reinigungsmittel, welche 0,2 bis 6,0 Gew.-% Phosphonate, aber weder Homopolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure noch Co- oder Terpolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren enthalten.

[0002] Die Verwendung von Phosphonaten in flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzung, die einen pH-Wert im neutralen Bereich aufweisen, führt zu einer verringerten Lagerstabilität der Formulierungen, da sich während längerer Lagerzeit Kristalle ausbilden.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, flüssige Reinigungsmittel bereitzustellen, die eine gute Reinigungsleistung auf Hackfleisch zeigen und gleichzeitig eine gute Lagerstabilität bei 4 Wochen und 40 °C aufweisen.

[0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass flüssige Reinigungsmittelformulierungen im neutralen Bereich, welche Phosphonate enthalten, zu einer Verbesserung der Reinigungsleistung an Hackfleisch führen, ohne dass es zu einer Verringerung der Lagerstabilität kommt, wenn der Gehalt an Homopolymeren der Acrylsäure und Methacrylsäure sowie an Co- und Terpolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Monomeren, die Sulfonsäure-haltige Gruppen aufweisen, gering gehalten wird.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein flüssiges Reinigungsmittel, welches einen pH-Wert zwischen 6,5 und 8,5 aufweist und - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels- enthält:

weniger als 1 Gew.-% Homopolymere der Acrylsäure und Methacrylsäure;

weniger als 1 Gew.-% Co- oder Terpolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren;

0,15 bis 0,8 Gew.-% Xanthan,

0,2 bis 6,0 Gew.-% Phosphonat(e),

2,0 bis 15,0 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen.

[0006] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Homopolymeren der Acrylsäure und Methacrylsäure, da diese Verbindungen nicht biologisch abbaubar sind und aus ökologischen Gründen nicht bevorzugt sind. "Frei von Homopolymeren" der Acrylsäure und Methacrylsäure, im wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Acrylsäure- und Methacrylsäurehomopolymeren ist, d.h. insbesondere solche Polymere in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, enthält.

[0007] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Co- und Terpolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Monomeren, die Sulfonsäure haltige Gruppen aufweisen, da diese Verbindungen bisher nicht biologisch abbaubar sind und aus ökologischen Gründen daher nicht bevorzugt sind. Frei von den genannten Polymeren wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von solchen Polymeren ist, d.h. solche Polymere in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, enthält.

[0008] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen pH-Wert von 6,5 bis 8,5 bei 20 °C aufweist. Der pH-Wert wird im Produkt selbst, d.h. unverdünnt, gemessen. Ein geeignetes Messgerät ist z. B. eine herkömmliche pH-Elektrode.

[0009] In der weiteren Beschreibung ist der Begriff "mindestens eine" gleichbedeutend mit dem Begriff "eine oder mehrere", und beide Begriffe können austauschbar verwendet werden.

[0010] "Ein oder mehrere", wie hier verwendet, bezieht sich auf mindestens eine und umfasst 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr der genannten Arten. In ähnlicher Weise bezieht sich "mindestens eine", wie hier verwendet, auf 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr, ist aber nicht darauf beschränkt. In Bezug auf einen Inhaltsstoff bezieht er sich auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Anzahl der Moleküle. "Mindestens ein Tensid" bedeutet also beispielsweise mindestens eine Art von Tensid, d. h. es kann eine Art von Tensid oder eine Mischung aus mehreren verschiedenen Tensiden gemeint sein. Zusammen mit den Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle in der Zusammensetzung/Mischung enthaltenen Verbindungen der angegebenen Art, d. h., dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0011] Die erfindungsgemäße Reinigungszusammensetzung wird in Form einer Flüssigkeit bereitgestellt. Der Begriff "Flüssigkeit", wie hier verwendet, umfasst Flüssigkeiten und Gele. Der Begriff "flüssig", wie hier verwendet, bezieht sich auf Geschirrspülmittel bzw. Reinigungsmittel, die bei 20 °C (1 bar) fließfähig und gießfähig sind.

[0012] Die erfindungsgemäße Reinigungsmittel bzw. maschinelle Geschirrspülmittel sind wasserbasiert. Sie enthalten - bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung - bevorzugt 30 bis 85 Gew.-% Wasser. Besonders bevorzugt ist es, wenn das maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 79 Gew.-% Wasser enthält.

[0013] Als einen wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel bzw. maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 0,15 bis 0,8 Gew.-% Xanthan.

[0014] Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan kann alternativ auch als Xanthan Gum, E 414 oder Xantan bezeichnet werden und trägt die CAS-Nummer 11138-66-2.

[0015] Durch Verdickung mit Xanthan kann die biologische Abbaubarkeit des Reinigungsmittels verbessert werden. Vorzugsweise sind die Wirkstoffe der Zusammensetzungen biologisch abbaubar, was zu einem hohen Prozentsatz an biologischer Abbaubarkeit führt, vorzugsweise über 85 % des Gewichts der Zusammensetzung. Dies bedeutet, dass 85 Gewichtsprozent der Bestandteile der Zusammensetzung biologisch abbaubar sind. Vorzugsweise sind mehr als 90 Gew.-% der Zusammensetzung biologisch abbaubar, besonders bevorzugt sind mehr als 98 % der Zusammensetzung biologisch abbaubar. Die biologische Abbaubarkeit der Bestandteile ist gemäß OECD 301 definiert.

[0016] Im Mengenbereich von 0,15 bis 0,8 Gew.-% kann das Xanthan vollständig gelöst werden und ist in der Lage, das flüssige Reinigungsmittel zu stabilisieren und die Desintegration der Mischung zu minimieren. Insbesondere kann auch die Sedimentation aller weiteren im Reinigungsmittel enthaltenen Bestandteile verringert werden.

[0017] Besonders stabile und homogene Reinigungsmittel wurden erhalten, wenn das Xanthan - bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels bzw. Reinigungsmittels - in einem Mengenbereich von 0,20 bis 0,7 Gew.-%, bevorzugt 0,30 bis 0,65 Gew.-% eingesetzt wurden.

[0018] Die besten Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn das Reinigungsmittel 0,35 bis 0,60 Gew.-% Xanthan enthielt. Im Rahmen dieser am allermeisten bevorzugten Ausführungsform konnte die Wassermenge maximal reduziert, das Xanthan trotzdem vollständig in Lösung gebracht und Sedimentation aller weiteren Bestandteile verhindert werden.

[0019] Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel bzw. Reinigungsmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 2,0 bis 15 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen.

[0020] Gut geeignete Salze des MGDA sind beispielsweise die Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink, oder Ammoniumion (NH_4^+)-Salze. Ganz besonders bevorzugt wird MGDA in Form seines Trinatriumsalzes im Reinigungsmittel eingesetzt.

[0021] Ein weiterer ganz besonders gut geeigneter Komplexbildner ist Glutaminsäurediessigsäure (GLDA). GLDA besitzt ein stereogenes Zentrum. Sowohl die (S)-Form als auch die (R)-Form (bzw. sowohl die L-Form als auch die D-Form) sind erfindungsgemäß. Ganz besonders bevorzugt wird GLDA in Form seines Tetranatriumsalzes im Reinigungsmittel eingesetzt.

[0022] Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind deren Alkalimetallsalze, insbesondere das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder das Tetranatriumsalz der Glutamatdiessigsäure (GLDA). Insbesondere wenn das Reinigungsmittel das oder die Komplexbildner MGDA und/oder GLDA in Form der Trinatrium bzw. Tetranatriumsalze enthält, wird hierdurch die Ionenstärke im Reinigungsmittel erhöht.

[0023] Es hat sich herausgestellt, dass insbesondere dann die Viskosität gut auf den gewünschten Bereich eingestellt werden konnte und sich auch nicht im Laufe der Lagerung nachteilig veränderte, wenn das Reinigungsmittel das oder die Komplexbildner, insbesondere die Salze von Methylglycindiessigsäure (MGDA), und/oder Glutaminsäurediessigsäure (GLDA), in einem Mengenbereich von 2,0 bis 15 Gew.-% enthielt.

[0024] Ganz besonders bevorzugt sind das oder die Komplexbildner, insbesondere die Natriumsalze von MGDA und/oder GLDA, in einem Mengenbereich von 2,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 8,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 4,0 bis 6,0 Gew.-% im Reinigungsmittel enthalten.

[0025] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - 2,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 8,0 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 4,0 bis 6,0 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen enthält.

[0026] Eine weitere Gruppe erfindungsgemäßer Inhaltsstoffe sind die Phosphonate. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausge-

prägliches Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0027] Eine im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugte Reinigungsmittelzusammensetzung enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

[0028] Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittelzusammensetzungen, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0029] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittelzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,2 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 4,5 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 4,0 Gew.-% Phosphonat(e). Insbesondere wird HEDP in den genannten Mengen eingesetzt, insbesondere als Natriumsalz.

[0030] Zusätzlich zu den Komplexbildnern wie vorstehend beschrieben enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel besonders bevorzugt Zitronensäure und/oder die Salze der Zitronensäure. Ein besonders gut geeignetes Salz der Zitronensäure ist Natriumcitrat, insbesondere Trinatriumcitrat, wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat.

[0031] Bevorzugt werden auch Kombinationen von Zitronensäure oder deren Salzen mit Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder deren Salzen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Kombination von Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Trinatriumcitrat.

[0032] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel-Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% Zitronensäure und/oder deren Salze enthält.

[0033] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel-Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es - bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2,0 bis 6,0 Gew.-% Natriumcitrat enthält.

[0034] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel bzw. Maschinengeschirrspülmittel enthält mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase (e).

[0035] Enzyme werden zugesetzt, um die Reinigungsleistung zu erhöhen oder unter milderen Bedingungen (z. B. bei niedrigeren Temperaturen) die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Die Enzyme können in freier Form oder in chemisch oder physikalisch immobilisierter Form auf einem Träger oder in verkapselter Form verwendet werden.

[0036] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise Enzyme in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Proteinreinigungsmittelkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, z. B. der BCA-Methode oder der Biuret-Methode, bestimmt werden.

[0037] Unter den Proteasen werden die Proteasen vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, das Subtilisin DY, sowie die Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, die zu den Subtilasinen, aber nicht mehr zu den Subtilisinen im engeren Sinne gehören.

[0038] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die Weiterentwicklungen der genannten Amylasen, die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbessert worden sind. Besonders erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die α -Amylasen aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948).

[0039] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins zur Verfügung gestellt, sondern in Form von stabilisierten, lager- und transportfähigen Zubereitungen. Zu diesen Fertigpräparaten gehören z. B. die durch Granulation, Extrusion oder Gefriertrocknung gewonnenen festen Zubereitungen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelartigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise maximal konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder anderen Hilfsstoffen ergänzt.

[0040] Alternativ können die Enzyme auch verkapselt werden, z.B. durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, z.B. solchen, bei denen die

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

[0041] Wie aus den vorangegangenen Ausführungen ersichtlich ist, macht das Enzymprotein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts herkömmlicher Enzympräparate aus. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylasezubereitungen enthalten zwischen 1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew.-% des Enzymproteins. Insbesondere werden solche Reinigungsmittel bevorzugt, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, und vor allem 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzympräparate.

[0042] Enthalten die Geschirrspülmittelformulierungen Enzyme, so enthalten sie diese vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 3,0 % des aktiven Enzymproteins, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung. Der Prozentsatz der Enzyme wird anhand der Masse des aktiven Enzymproteins pro Gewicht der Gesamtzusammensetzung berechnet.

[0043] Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Enzymmengen bezogen auf das aktive Enzymproteins sind 0,01 bis 1,2 Gew.-% Protease und/oder 0,001 bis 0,05 Gew.-% Amylase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,05 bis 0,5 Gew.-% Protease und/oder 0,005 bis 0,03 Gew.-% Amylase als aktives Enzymprotein, bevorzugt Protease und Amylase in den genannten Mengen, enthalten.

[0044] Erfindungsgemäß werden bevorzugt Amylasen und Proteasen (e) eingesetzt.

[0045] Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Enzymstabilisatoren enthalten. Enzymstabilisatoren dienen dazu, Enzyme - insbesondere während der Lagerung - vor Schäden zu schützen, wie z.B. Inaktivierung, Denaturierung oder Zersetzung z.B. durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung.

[0046] Beispiele für Enzymstabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren, z. B. Benzamidinhydrochlorid, Borax, Borsäure, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, darunter insbesondere Derivate mit aromatischen Gruppen, z. B. ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenylboronsäure, oder die Salze oder Ester der vorgenannten Verbindungen. Auch Peptidaldehyde, d. h. Oligopeptide mit reduziertem Kohlenstoffterminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren, werden zu diesem Zweck verwendet. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören u. a. Ovomuroid und Leupeptin. Spezifische, reversible Peptidinhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine von Proteasen und spezifische Peptidinhibitoren eignen sich ebenfalls für diesen Zweck. Weitere Beispiele für Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren bis hin zu C12-Carbonsäuren, wie zum Beispiel Bernsteinsäure. Auch endständig verkappte Fettsäureamidalkoxylate sind als Enzymstabilisatoren geeignet. Ein guter Stabilisator für Proteasen ist auch Calciumchlorid.

[0047] Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften des Reinigungsmittels hat es sich vor allem als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das Reinigungsmittel Calciumchlorid zur Stabilisierung der Protease (e) enthält.

[0048] Aus diesem Grund wird auch Calciumchlorid bevorzugt in bestimmten Mengenbereichen im Reinigungsmittel eingesetzt. Besonders gut geeignete Einsatzmengen an Calciumchlorid sind 0,05 bis 0,60 Gew.-%, bevorzugt 0,10 bis 0,50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,15 bis 0,35 Gew.-%, wobei diese Mengen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels bezogen sind.

[0049] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist besonders bevorzugt im wesentlichen phosphatfrei. Unter "phosphatfrei" ist hier zu verstehen, dass das Reinigungsmittel im Wesentlichen frei von Phosphat ist (einschließlich Orthophosphat, Polyphosphat und/oder Pyrophosphat), insbesondere mit Phosphaten in einer Menge von weniger als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0050] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass die jeweilige Verbindung zwar prinzipiell enthalten sein kann, dann aber in einer Menge vorliegt, die eine Funktion der anderen Bestandteile nicht beeinträchtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von" einer bestimmten Verbindung vorzugsweise ein Gesamtgewicht von weniger als 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,001 Gew.-%, insbesondere frei von dieser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verstanden.

[0051] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel bzw. das maschinelle Geschirrspülmittel - bezogen auf sein Gesamtgewicht - 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionische Tenside.

[0052] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside verwendet werden. Vorzugsweise werden schwach schäumende nichtionische Tenside verwendet, insbesondere alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte, schwach schäumende nichtionische Tenside wie Alkylglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, Polyhydroxyfettsäureamide oder Aminoxide. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside werden im Folgenden näher beschrieben.

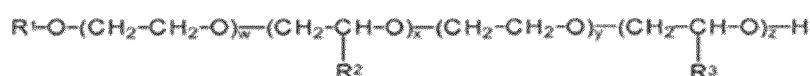
[0053] Bevorzugte Alkoholethoxylate haben eine eingeschränkte Homologenverteilung (Narrow Range Ethoxylate,

NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO verwendet werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohole mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0054] Besonders bevorzugt werden ethoxylierte nichtionische Tenside eingesetzt, die aus C₆-C₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆-C₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆-C₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 mol, vorzugsweise mehr als 15 mol und insbesondere mehr als 20 mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden. Ein besonders bevorzugtes nichtionisches Tensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆-20-Alkohol), vorzugsweise aus einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 mol, vorzugsweise mindestens 15 mol und insbesondere mindestens 20 mol Ethylenoxid gewonnen. Besonders bevorzugt sind dabei die so genannten "narrow range ethoxylates".

[0055] Bevorzugt eingesetzte Tenside stammen aus der Gruppe der alkoxylierten nichtionischen Tenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplexen Tensiden wie Polyoxypolypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypolypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO) nichtionischen Tenside zeichnen sich auch durch eine gute Schaumkontrolle aus.

[0056] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich schaumarme nichtionische Tenside, die abwechselnd Ethylenoxid- und Alkylenoxid-Einheiten aufweisen, als besonders bevorzugt erwiesen. Unter diesen wiederum werden Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei eine bis zehn EO-Gruppen oder AO-Gruppen miteinander verbunden sind, bevor ein Block der jeweils anderen Gruppe folgt. Dabei werden nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



[0057] bevorzugt sind, in denen R¹ eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte funktionelle C₆-C₂₄-Alkyl- oder-Alkenylgruppe darstellt; jede R²- und R³-Gruppe unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂; und die Indizes w, x, y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 6 darstellen.

[0058] Bevorzugte nichtionische Tenside der obigen Formel können nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹ -OH und Ethylen- oder Alkylenoxid hergestellt werden. Die funktionelle Gruppe R¹ in der obigen Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen verwendet, hat die funktionelle Gruppe R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen und ist im Allgemeinen unverzweigt, wobei die linearen funktionellen Gruppen von Alkoholen nativer Herkunft mit 12 bis 18 C-Atomen, wie z. B. Kokosnuss-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt werden. Einige Beispiele für Alkohole, die aus synthetischen Quellen erhältlich sind, sind die Guerbet-Alkohole oder funktionelle Gruppen, die methylverzweigt oder linear und in 2-Stellung methylverzweigt sind, wie sie üblicherweise in funktionellen Gruppen von Oxo-Alkoholen vorhanden sind, in Mischung. Unabhängig von der Art des Alkohols, der zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen nichtionischen Tenside verwendet wird, werden nichtionische Tenside bevorzugt, in denen R¹ eine funktionelle Alkylgruppe mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15, insbesondere 9 bis 11, Kohlenstoffatomen in der obigen Formel darstellt.

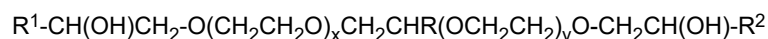
[0059] Als Alkylenoxid-Einheit, die abwechselnd mit der Ethylenoxid-Einheit in den bevorzugten nichtionischen Tensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Frage. Aber auch andere Alkylenoxide, in denen R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Vorzugsweise werden nichtionische Tenside der obigen Formel verwendet, in der R² und R³ für eine funktionelle Gruppe -CH₃ stehen; w und x unabhängig voneinander Werte von 3 oder 4 darstellen; und y und z unabhängig voneinander Werte von 1 oder 2 darstellen.

[0060] Weitere vorzugsweise verwendete nichtionische Tenside der festen Phase sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



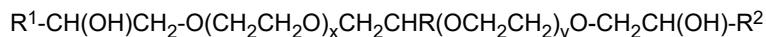
[0061] in der R¹ und R² unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls hydroxylierte Alkylfunktion mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen; Alk eine verzweigte oder unverzweigte Alkylfunktion mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; x und y unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 70 darstellen; und M eine Alkylfunktion aus der Gruppe CH₂, CHR³, CRR³⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴, R³ und R⁴ darstellt, die unabhängig voneinander eine verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylfunktion mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen.

[0062] Bevorzugt werden in diesem Fall nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0063] Bevorzugt sind in diesem Fall insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



[0064] in der R eine lineare, gesättigte Alkylfunktion mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, darstellt und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 bedeuten. Solche Verbindungen können z.B. durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH₂-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei anschließend eine Reaktion mit einem Alkylepoxid durchgeführt wird, um die freien OH-Funktionen unter Bildung eines Dihydroxyethers zu schließen.

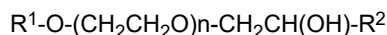
[0065] In diesem Fall sind bevorzugte nichtionische Tenside solche der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(AO)_x-(A'O)_y-(A''O)_z-R², in der

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

[0066] Durch Zugabe der oben genannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen sowohl im Vergleich zu tensidfreien Systemen als auch im Vergleich zu Systemen mit alternativen nichtionischen Tensiden, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettstoffe, deutlich verbessert werden.

[0067] Durch die Verwendung dieser nichtionischen Tenside, die eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen an einer oder beiden endständigen alkylfunktionellen Gruppen aufweisen, kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme wesentlich verbessert werden.

[0068] Insbesondere werden diejenigen endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside bevorzugt, die der folgenden Formel entsprechen,



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

[0069] Besonders bevorzugt sind Tenside der obigen Formel, in der R¹ für C₇ bis C₁₃, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0070] Bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ eine lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstofffunktion mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon darstellt, R² eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstofffunktion mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon bezeichnet, x Werte zwischen 0,5 und 1,5 darstellt und y einen Wert von mindestens 15 darstellt. Die Gruppe dieser nichtionischen Tenside umfasst zum Beispiel die C₂-26-Fettalkohol-(PO)1-(EO)15-40-2-Hydroxyalkylether, insbesondere die C₈-10-Fettalkohol-(PO)1-(EO)22-2-Hydroxydecylether.

[0071] Insbesondere werden die endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R² bevorzugt, in der R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder einfach oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstofffunktion mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen darstellen, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise aber für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei nichtionische Tenside mit R³ = -CH₃ und mit Werten für x von 15 bis 32 und für y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0072] Weitere vorzugsweise einsetzbare nichtionische Tenside sind die endverkappten poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstofffunktionen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen, R³ H oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-

Methyl-2-butylfunktion darstellt, x Werte zwischen 1 und 30 darstellt und k und j Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 darstellen. Wenn der Wert $x > 2$ ist, kann jedes R^3 in der obigen 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 funktionelle Kohlenwasserstoffgruppen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei funktionelle Gruppen mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für die funktionelle Gruppe R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0073] Wie oben beschrieben, kann jedes R^3 in der obigen Formel unterschiedlich sein, wenn $x > 2$. Auf diese Weise kann die Alkylenoxeinheit in eckigen Klammern variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, so kann die funktionelle Gruppe R^3 so gewählt werden, dass Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid-Einheiten ($R^3 = CH_3$) gebildet werden, die in beliebiger Reihenfolge miteinander verbunden werden können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x wurde hier beispielhaft gewählt und kann durchaus größer sein, wobei sich die Variationsbreite mit der Größe der Werte für x zunehmen und z. B. eine große Anzahl von (EO)-Gruppen mit einer kleinen Anzahl von (PO)-Gruppen kombiniert wird, oder umgekehrt.

[0074] Besonders bevorzugte endverkappte poly(oxyalkylierte) Alkohole der obigen Formel haben Werte von $k = 1$ und $j = 1$, und daher wird die vorherige Formel vereinfacht zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. In der zuletzt genannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die funktionellen Gruppen R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Schließlich haben sich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ als besonders wirksam erwiesen, bei denen

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

[0075] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside gehören z. B. die C4-22-Fettalkohol-(EO)10-80-2-Hydroxyalkylether, insbesondere auch die C8-12-Fettalkohol-(EO)22-2-Hydroxydecylether und die C4-22-Fettalkohol-(EO)40-80-2-Hydroxyalkylether.

[0076] In verschiedenen Ausführungsformen ist das nicht-ionische Tensid von ausgewählt aus nicht-ionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine alkylfunktionelle Gruppe oder alkenylfunktionelle Gruppe mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder eine alkylfunktionelle Gruppe oder alkenylfunktionelle Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellen und x und y unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 40 darstellen.

[0077] Insbesondere werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indizes x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15, annehmen.

[0078] Insbesondere werden Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, wobei die funktionellen Gruppen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für gesättigte alkylfunktionelle Gruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

[0079] Darüber hinaus werden solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ bevorzugt, bei denen eine der funktionellen Gruppen R^1 und R^2 verzweigt ist.

[0080] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, wobei die Indizes x und y, unabhängig voneinander, Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0081] Die angegebenen C-Kettenlängen und Ethoxylierungs- bzw. Alkoxylierungsgrade der nichtionischen Tenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein bestimmtes Produkt eine ganze Zahl oder ein Bruchteil sein können. Aufgrund der Herstellungsverfahren bestehen die Handelsprodukte der oben genannten Formeln in der Regel nicht aus einem einzelnen Vertreter, sondern aus Gemischen, weshalb sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungs- und Alkoxylierungsgrade Durchschnittswerte und daraus resultierende Bruchzahlen ergeben können.

[0082] Selbstverständlich können die oben genannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidmischungen aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden verwendet werden.

[0083] Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur. Besonders bevorzugt ist/sind nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt über 20 °C, vorzugsweise über 25 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60 °C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3 °C.

[0084] Das bei Raumtemperatur feste nichtionische Tensid hat vorzugsweise Propylenoxid (PO)-Einheiten im Molekül.

Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der Gesamtmolmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymerereinheiten aufweisen. Der Alkohol- oder Alkylphenolanteil solcher nichtionischer Tensidmoleküle macht vorzugsweise

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

[0085] Wenn hier auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf das Zahlenmittel der Molmasse M_n , sofern nicht ausdrücklich anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann z. B. durch Gelpermeationschromatographie (GPC) nach DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Elutionsmittel bestimmt werden. Das Gewichtsmittel der Molmasse M_w kann auch durch GPC wie für M_n beschrieben bestimmt werden.

[0086] Der Einsatz des oder der nichtionischen Tenside im Mengenbereich von 1,0 bis 4,0 Gew.-% gewährleistet die Formulierung von stabilen und homogenen Reinigungsmitteln ohne Sedimentation und ohne Phasentrennung.

[0087] Dies war vor allem dann über längere Lagerzeiträume und größere Temperaturbereiche möglich, wenn das Reinigungsmittel - bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - das oder die Tenside in einer Gesamtmenge von 1,5 bis 3,0 Gew.-% enthielt.

[0088] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen frei von Phosphaten ist.

[0089] Die erfindungsgemäße Reinigungszusammensetzung ist im Wesentlichen frei von Bleichmitteln. Dies bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die Zusammensetzungen weniger als 0,1 Gew.-% an Percarbonatsalzen, Alkalihypochlorit, H_2O_2 und deren Vorstufen enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Vorzugsweise enthalten die Zusammensetzungen weniger als 0,01 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,001 Gew.-% dieser Komponenten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0090] Unter "bleichmittelfrei" ist hier zu verstehen, dass das Reinigungsmittel im Wesentlichen frei von Wirkstoffen ist, die in der Lage sind, Bleichmittel, insbesondere peroxidhaltige Verbindungen, hypohalogenierte Verbindungen oder H_2O_2 an die Waschflotte in einer automatischen Geschirrspülmaschine abzugeben. In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet "bleichmittelfrei", dass die Zusammensetzung Bleichmittelverbindungen (Verbindungen, die Bleichmittel freisetzen) in einer Menge von weniger als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

[0091] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen frei von Bleichmitteln ist.

[0092] Gemäß einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform sind die maschinellen Geschirrspülmittel ebenfalls frei von polyacrylathaltigen Verdickern. Frei von den genannten polyacrylathaltigen Verdickern wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von solchen Polymeren ist, d.h. solche Polymere in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, enthält.

[0093] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der MGDA und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, bevorzugt 4 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 20 Gew.-% beträgt.

[0094] Weiterhin einsetzbar sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine. Insbesondere bevorzugt sind bioabbaubare Polymere.

[0095] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen jeweils weniger als 1 Gew.-% Polymere aufweisen, die als ein Monomer, welches zu mehr als 40 Mol%, bevorzugt zu mehr als 60 Mol%, enthalten ist, Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie gegebenenfalls zusätzlich sulfonsäurehaltige Gruppen aufweisen. Maschinengeschirrspülmittel optional auch noch einen oder mehrere weitere Inhaltsstoffe enthalten, die beispielsweise ausgewählt sein können aus der Gruppe aus Buildern, Gerüststoffen, pH-Stellmitteln, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffen, Schauminhibitoren und Farbstoffen.

[0096] Gut geeignete Builder und/oder Cobuilder die verwendet werden können, sind insbesondere wasserlösliche oder wasserunlösliche Stoffe, deren Hauptaufgabe in der Bindung von Calcium- und Magnesiumionen besteht. Die erfindungsgemäßen Ausdrücke "Builder" und "Cobuilder" umfassen nicht Zitronensäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA) und/oder deren Salze. Builder und/oder Cobuilder können niedermolekulare Carbonsäuren und deren Salze sein, wie z. B. Alkalimetallmalonate, Fettsäuresulfonate, Gluconsäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxysuccinate, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat und α -Hydroxypropionsäure.

[0097] Weitere Gerüststoffe, die in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittelformulierungen ver-

wendet werden können, sind Carbonate und Kohlenwasserstoffe, von denen die Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt werden.

[0098] Die hier in Betracht gezogenen Formulierungen von Reinigungsmitteln können zusätzlich zu den vorstehend genannten Tensiden ein oder mehrere verschiedene Tenside enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus anionischen Tensiden, kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden besteht. Auch Kombinationen der oben genannten Arten von Tensiden sind denkbar.

[0099] Zur Verhinderung von Glaskorrosion, die sich durch Trübungen, Schillern, Schlieren und Linien auf den Gläsern bemerkbar macht, werden vorzugsweise Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren sind z. B. Magnesium-, Zink- und Wismutsalze und -komplexe sowie Polyethylenimin.

[0100] Als Korrosionsinhibitoren können u.a. Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, Benzotriazole, Bisbenzotriazole, Aminotriazole, Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe verwendet werden, sofern sie ökologisch verträglich sind.

[0101] Andere Beispiele für Enzymstabilisatoren sind Natriumsulfit, reduzierende Zucker und Kaliumsulfat. Ein weiteres Beispiel für einen geeigneten Enzymstabilisator ist Sorbitol.

[0102] Organische Lösungsmittel können ebenfalls vorhanden sein, sind aber vorzugsweise auf eine Menge von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, begrenzt. Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind Propandiol, Glycerin und/oder Sorbitol. Diese Mengen an organischen Lösungsmitteln tragen zur Rieselbarkeit sowie zur Stabilisierung der Wirkstoffe bei.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Geschirrspülmittelzusammensetzung ein oder mehrere organische Lösungsmittel, die aus der Gruppe von Sorbit, Glycerin und/oder Propandiol ausgewählt sind. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung aus der Gruppe von Sorbit, Glycerin und/oder Propandiol.

[0104] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in flüssigen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels.

[0105] 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.

[0106] Das flüssige Geschirrspülmittel kann mindestens einen Alkohol, insbesondere einen mehrwertigen Alkohol enthalten. Derartige mehrwertige Alkohole können bei geringer Wassermenge, insbesondere bei einer Begrenzung der Wassermenge auf 20 Gew.-%, die Einarbeitung anderer Bestandteile in eine flüssige Geschirrspülmittelformulierung ermöglichen.

[0107] Der mehrwertige Alkohol ist vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 2-Methyl-1,3-Propandiol und Mischungen daraus. Ein weiterer gut geeigneter Alkohol, der auch antimikrobielle Eigenschaften besitzt, ist Phenoxyethanol.

[0108] Es konnte erfindungsgemäß ein Reinigungsmittel entwickelt werden, das trotz Anwesenheit von Phosphonaten stabil auf den gewünschten Viskositätsbereich eingestellt werden konnte und in besonders homogener Form ohne das Auftreten von Phasentrennungen oder Sedimentationen vorlag. Die Portionierung und Homogenisierung war besonders dann gut möglich, wenn das Reinigungsmittel eine Viskosität von 2000 bis 6000 mPas, bevorzugt von 2200 bis 5500 mPas, weiter bevorzugt von 2400 bis 5000 mPas, noch weiter bevorzugt von 2600 bis 4500 mPas und ganz besonders bevorzugt von 3000 bis 4000 mPas besaß (gemessen mit Brookfield LVDV II+ Viskosimeter bei 20 °C, Spindel Nr. 31, 6 Umdrehungen pro Minute).

[0109] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in einer Verpackung bereitgestellt, die keine weiteren Reinigungsmittelzusammensetzungen mit einem pH-Wert von 9 bis 11,5. Bevorzugt sind in der Verpackung keine weiteren Reinigungsmittelzusammensetzungen mit einem pH-Wert von 8,6 bis 12,0 enthalten. Dabei wird der pH-Wert mit einer standard-Wasserstoffelektrode im unverdünnten Zustand bestimmt. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in einer Verpackung bereitgestellt, die keine weiteren Reinigungsmittelzusammensetzungen enthält. Vorteilhafterweise führt allein die Reinigungszusammensetzung auch ohne andere alkalischen Reinigungszusammensetzungen zu einer guten Reinigung des Geschirrs. Besonders vorteilhaft ist der alleinige Einsatz der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzung, insbesondere ohne weitere alkalische Reinigungsmittelzusammensetzungen im gleichen Spülgang, welcher zu einer sehr niedrigen Glaskorrosion und daher gute Glasschonung sowie einem deutlichen Glanz insbesondere der Gläser führt.

[0110] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines bei 20 °C flüssigen Reinigungsmittels für die Reinigung von Geschirr. Die Zusammensetzungen werden vorzugsweise in Geschirrspülmaschinen und/oder Geschirrspülautomaten verwendet. Unter "Geschirr" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Teller, Tassen, Bestecke, Gläser, Vorratsbehälter, Kochutensilien (Kochgeschirr) und dergleichen verstanden.

[0111] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines Reinigungsmittel-Reinigungsmittels, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart wurde, zum maschinellen Geschirrspülen.

[0112] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr, vorzugsweise in einem Geschirrspülautomaten, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt mindestens ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart ist, verwendet wird. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Geschirr in einem Geschirrspülautomaten, bei dem das Mittel während der Ausführung eines Spülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlauf des Hauptspülgangs in das Innere eines Geschirrspülautomaten eingebracht wird. Die Abgabe oder Einführung des Mittels in das Innere der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in das Innere der Geschirrspülmaschine abgegeben. Die Dosierung erfolgt hierbei durch den Anwender, der das Reinigungsmittel aus einer für die mehrfache Anwendung ausgelegten Vorratsflasche oder eines Vorratsgefäßes in diese Dosierkammer gießt.

[0113] Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in einem erfindungsgemäßen Geschirrspülverfahren in Abwesenheit von weiteren Reinigungsmitteln eingesetzt, die einen pH-Wert von 9 bis 11,5, bevorzugt einen pH-Wert von 8,6 bis 12,0, jeweils im unverdünnten Zustand aufweisen.

[0114] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, bei welchem ein flüssiges Reinigungsmittel, wie es bei der Beschreibung des ersten Erfindungsgegenstands im Detail offenbart wurde, aus einem für die Mehrfachanwendung geeigneten Vorratsbehälter, bevorzugt einer Vorratsflasche, in die hierfür vorgesehene Vorrichtung eines Geschirrspülers dosiert wird.

[0115] In verschiedenen Ausführungsformen der Offenbarung beträgt die (Wasch-)Temperatur bei solchen Geschirrspülverfahren vorzugsweise 50°C oder weniger, besonders bevorzugt 45°C oder weniger, noch bevorzugter 40°C oder weniger.

[0116] Für die Beschreibung der erfindungsgemäßen Verwendung und Verfahren gilt mutatis mutandis das zum erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gesagte.

Beispiele:

Beispiel 1:

[0117] Beispielhafte Zusammensetzungen 1 bis 3 wurden unter Verwendung der in Tabelle 1 zusammengefassten Komponenten hergestellt, wobei sich die Mengen der Aktivstoffe in Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beziehen, sofern nicht anders angegeben.

Tabelle 1:

Komponente	E1 (Gew.-%)	E2 (Gew.-%)	E3 (Gew.-%)	V1 (Gew.-%)
Farbstoff, Konservierungsmittel	0,5	0,5	0,5	0,5
Xanthan	0,52	0,5	0,5	0
Polyacrylatbasierter Verdicker	0	0	0	0,8
Calciumchlorid	0,2	0,2	0,2	0,2
HEDP, Natriumsalz	3,7	1,8	1,7	1,8
MGDA Trinatriumsalz, (Methylglycindiessigsäure, Trinatriumsalz)	5,0	4,0	4,3	4,0
Natriumcitrat Dihydrat	5,0	5,0	5,0	5,0
Homopolymer der Acrylsäure	0	0	0	2

EP 4 574 954 A1

(fortgesetzt)

Komponente	E1 (Gew.-%)	E2 (Gew.-%)	E3 (Gew.-%)	V1 (Gew.-%)
5 schwach schäumendes nichtionisches Tensid (Hydroxymischether)	1,7	1,7	1,7	1,7
Amylase (bezogen auf die Menge aktives Protein)	0,04	0,04	0,04	0,04
10 Protease (bezogen auf die Menge aktives Protein)	0,14	0,14	0,14	0,14
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
15 Erscheinungsbild des Gels bei 20 °C nach einer Woche Lagerung bei 40 °C	Keine Phasen- trennung; keine deutliche Nach- verdickung	Keine Phasen- trennung; keine deutliche Nach- verdickung	Keine Phasen- trennung; keine deutliche Nach- verdickung	Starke Nachverdi- ckung; Sedimenta- tion einzelner Be- standteile

[0118] Der pH-Wert der unverdünnten flüssigen Konzentrate wurde jeweils durch Zugabe von Ameisensäure auf einen Wert von 7,8 (bei 20 °C) eingestellt.

Beispiel 2:

[0119] Die Reinigungsleistung wurde gemäß IKW 2016 in einer Miele Geschirrspülmaschinen GSL 2 im Programm 45-8-55 bestimmt. Die Wasserhärte betrug 21 °dH. Es wurde Ballastschmutz gemäß IKW 2016 verwendet. Als Reiniger wurden jeweils 30 g der Formulierung E2 bzw. V1 verwendet. Nach Beendigung jedes Spülzyklus wurde das Geschirr visuell abgemustert anhand einer Skala von 1-10. Je höher der Wert, desto besser die Reinigungsleistung.

Tabelle 2: Reinigungsleistung

Produkt	Hackfleisch-Anschmutzung
E2	3,8
V1	1,9

[0120] Es wurde beobachtet, dass der Verzicht auf acrylbasierte Verdicker und hoch-acrylathaltige Aktivstoffe zu einer besseren Stabilisierung der Gele führte (vgl. Tabelle 1) und gleichzeitig die Reinigungsleistung (vgl. Tabelle 2) verbessert werden konnten. Darüber hinaus wurde auch die Klarspülleistung positiv beeinflusst.

Patentansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel, welches einen pH-Wert zwischen 6,5 und 8,5 aufweist und - bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels- enthält:

weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Homopolymere der Acrylsäure und Methacrylsäure;
weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Co- oder Terpolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren;
0,15 bis 0,8 Gew.-% Xanthan,
0,2 bis 6,0 Gew.-% Phosphonat(e),
2,0 bis 15,0 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäure-diessigsäure (GLDA) und/oder deren Salzen.

2. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 4,5 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 4,0 Gew.-% Phosphonat(e) enthält.

3. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,2 bis 0,7 Gew.-%,

bevorzugt 0,3 bis 0,65 Gew.-% Xanthan enthält.

- 5 4. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 2,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% Komplexbildern, insbesondere Methylglycindiessigsäure (MGDA) und/oder deren Salze enthält.

- 10 5. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase enthält, bevorzugt in Mengen an aktivem Enzymprotein, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, von 0,01 bis 1,2 Gew.-% Protease und/oder von 0,001 bis 0,05 Gew.-% Amylase, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Protease und/oder 0,005 bis 0,03 Gew.-% Amylase.

- 15 6. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 1,0 bis 4,0 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 3,0 Gew.-% nichtionische Tenside enthält.

7. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es -bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, weiter bevorzugt von 2 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-% Zitronensäure und/oder deren Salze enthält.

- 20 8. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es -bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels - 0,05 bis 0,60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,15 bis 0,35 Gew.-% Calciumchlorid enthält.

- 25 9. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es im Wesentlichen frei von Phosphaten und/oder von Bleichmitteln ist.

10. Verwendung des Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 als maschinelles Geschirrspülmittel.

- 30 11. Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in die Geschirrspülmaschine dosiert wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 21 7331

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	US 11 299 693 B2 (KOREX CANADA COMPANY [CA]) 12. April 2022 (2022-04-12)	1-7,9-11	INV.
Y	* Spalte 1, Absatz 20-23 *	8	C11D3/22
	* Beispiel 1; Tabelle 2 *		C11D3/33
	* Spalte 13, Zeilen 31-36 *		C11D3/36
	* Spalte 14, Zeilen 14-25 *		C11D17/00

X	WO 2016/041851 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. März 2016 (2016-03-24)	1-3,5-7,9-11	
Y	* Absatz [0003] *	8	
A	* Absatz [0015] *	4	
	* Absatz [0018] *		
	* Absatz [0027] - Absatz [0030] *		
	* Absatz [0032] - Absatz [0033] *		
	* Absatz [0120] *		
	* Absatz [0142] - Absatz [0143] *		
	* Absatz [0333] - Absatz [0334] *		
	* Absatz [0336] *		

X	EP 4 194 535 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 14. Juni 2023 (2023-06-14)	1-7,9-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	* Absatz [0001] *	8	C11D
	* Absatz [0012] *		
	* Absatz [0026] - Absatz [0029] *		
	* Absatz [0032] - Absatz [0035] *		
	* Absatz [0039] - Absatz [0041] *		
	* Absatz [0072] *		
	* Absatz [0074] *		
	* Absatz [0080] - Absatz [0081] *		

X	EP 4 015 629 A1 (BASF SE [DE]) 22. Juni 2022 (2022-06-22)	1-7,9-11	
Y	* das ganze Dokument *	8	
	* Absatz [0200] *		
	* Absatz [0268] - Absatz [0269] *		

	- / - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		11. April 2025	
		Prüfer	
		Marttin, Emmeline	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 21 7331

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)
Y	US 2016/122691 A1 (MEEK MICHELLE [GB] ET AL) 5. Mai 2016 (2016-05-05) * Absatz [0001] - Absatz [0005] * * Absatz [0047] * * Absatz [0162] * * Beispiele 4-15; Tabelle 2 *	8	
Y	US 2022/251476 A1 (DEGERING CHRISTIAN [DE] ET AL) 11. August 2022 (2022-08-11) * Tabelle 1 *	8	
A	DE 10 2018 206663 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 31. Oktober 2019 (2019-10-31) * Absatz [0001] - Absatz [0002] * * Absatz [0006] * * Absatz [0020] - Absatz [0021] * * Absatz [0034] - Absatz [0035] * * Absatz [0038] - Absatz [0041] * * Absatz [0077] * * Absatz [0080] - Absatz [0081] * * Absatz [0105] *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		11. April 2025	
Prüfer		Marttin, Emmeline	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 24 21 7331

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.

11-04-2025

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 11299693 B2	12-04-2022	KEINE	
WO 2016041851 A1	24-03-2016	DE 102014218934 A1	24-03-2016
		EP 3194552 A1	26-07-2017
		ES 2751672 T3	01-04-2020
		PL 3194552 T3	28-02-2020
		WO 2016041851 A1	24-03-2016
EP 4194535 A1	14-06-2023	KEINE	
EP 4015629 A1	22-06-2022	KEINE	
US 2016122691 A1	05-05-2016	BR PI0908388 A2	21-07-2015
		CA 2715580 A1	20-08-2009
		CN 101945988 A	12-01-2011
		EP 2252682 A1	24-11-2010
		EP 3067410 A2	14-09-2016
		JP 2011511879 A	14-04-2011
		US 2009209447 A1	20-08-2009
		US 2014274862 A1	18-09-2014
		US 2016122691 A1	05-05-2016
		WO 2009102854 A1	20-08-2009
US 2022251476 A1	11-08-2022	CN 114127246 A	01-03-2022
		EP 3770238 A1	27-01-2021
		US 2022251476 A1	11-08-2022
		WO 2021013688 A1	28-01-2021
DE 102018206663 A1	31-10-2019	KEINE	

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 Nicht-Patentliteratur

- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 11138-66-2 [0014]