

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Mai 2011 (05.05.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/051420 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/386 (2006.01) C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/066421

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2010 (29.10.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 046 217.1
30. Oktober 2009 (30.10.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Hen-
kelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EITING, Thomas
[DE/DE]; Am Langen Weiher 37, 40589 Düsseldorf
(DE). SENDOR-MÜLLER, Dorota [PL/DE]; Meyerhof-
strasse 19, 40589 Düsseldorf (DE). ZIPFEL, Johannes
[DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf
(DE). KESSLER, Arnd [DE/DE]; Humboldtstraße 53,
40789 Monheim am Rhein (DE). BASTIGKEIT, Thors-
ten [DE/DE]; Gemnebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal
(DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185,

40591 Düsseldorf (DE). MÜLLER, Sven [DE/DE]; Am
Burgacker 47, 47051 Duisburg (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LIQUID DISHWASHER DETERGENT

(54) Bezeichnung : FLÜSSIGES MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to dishwasher detergents, comprising a packaging means and two liquid washing or cleaning agents A and B, which are present in said packaging means separate from each other and which have the following composition: A: - 10 to 55 wt.% builder(s); - 0.1 to 15 wt.% enzyme(s); - 0.001 to 30 wt.% bleach activator; - 20 to 70 wt.% water; and B: - 50 to 99.9 wt.% water; - 0.1 to 50 wt.% oxygen bleaching agent, - < 20 wt.% further ingredients, characterized in that the liquid cleaning agents A and B have a pH value (20°C) of less than 9. The dishwasher detergents are characterized by good cleaning power when dishes are washed in the dishwasher.

(57) Zusammenfassung: Maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindlichen voneinander getrennte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung: A: - 10 bis 55 Gew.-% Gerüststoff(e); - 0,1 bis 15 Gew.-% Enzym(e); - 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator - 20 bis 70 Gew.-% Wasser; und B: - 50 bis 99,9 Gew.-% Wasser; - 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoff-Bleichmittel - < 20 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Reinigungsmittel A und B einen pH-Wert (20°C) unterhalb 9 aufweisen, zeichnen sich durch eine gute Reinigungsleistung beim maschinellen Geschirrspülen aus.



WO 2011/051420 A1

„Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel“

Die vorliegende Anmeldung beschreibt Bleichmittel haltige maschinelle Geschirrspülmittel sowie maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel.

An maschinell gespültes Geschirr werden häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch Verfärbungen aufweist, die beispielsweise auf der Anlagerung pflanzlicher Farbstoffe auf der Geschirroberfläche beruhen.

Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in maschinellen Geschirrspülmitteln Bleichmittel eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren, wobei sich insbesondere die Bleichkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen haben.

Dem Einsatz dieser Bleichmittel sind aufgrund von Unverträglichkeiten mit anderen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen, wie beispielsweise Enzymen, oder aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Lagerung Bleichmittel-haltiger Wasch- und Reinigungsmittel Grenzen gesetzt. Dies gilt insbesondere auch für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Eine technische Möglichkeit, die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern, besteht in der Erhöhung der Alkalität dieser Mittel. Während jedoch einerseits mit steigender Alkalität die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zunimmt, verursachen stark alkalische Reiniger andererseits auch Schäden in der Silikatstruktur von Gläsern und können bei Hautkontakt starke Reizungen auslösen.

Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe zur Erhöhung der Alkalität haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

Während die Phosphate im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des Umweltschutzes nicht unproblematisch, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in

Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

Eine Begrenzung der Alkalität ebenso wie des Phosphatgehalts der maschinellen Geschirrspülmittel ist also aus Sicht des Anwenders und im Hinblick auf eine nachhaltige Produktentwicklung wünschenswert.

Dieser Anmeldung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsmittel für die Geschirreinigung bereitzustellen, das sich gegenüber herkömmlichen Geschirreinigungsmiteln auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch durch eine verbesserte Reinigungsleistung auszeichnet. Insbesondere sollte das Geschirreinigungsmitel trotz geringer Alkalität durch eine gute Reinigungsleistung auszeichnen, wobei eine verbesserte Reinigungsleistung, beispielsweise gegenüber bleichbaren Anschmutzungen bevorzugt wäre, ohne gleichzeitig eine erhöhte Schädigung von Glas- oder Keramikoberflächen zu bewirken.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe durch ein niederalkalisches maschinelles Geschirrspülmittel gelöst werden kann.

Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche, voneinander getrennte flüssige maschinelle Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

- A: - 10 bis 55 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 15 Gew.-% Enzymzubereitung(en);
- 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator
- 20 bis 70 Gew.-% Wasser; und
- B: - 50 bis 99,9 Gew.-% Wasser;
- 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoff-Bleichmittel
- < 20 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe

dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Reinigungsmittel A und B einen pH-Wert (20°C) unterhalb 9 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind flüssig. Als wesentliches Lösungsmittel enthalten die maschinellen Reinigungsmittel A und B Wasser. Der Wassergehalt des Geschirrspülmittels A beträgt, bezogen auf sein Gesamtgewicht, zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-%. Im Geschirrspülmittel B beträgt der Wassergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des

Geschirrspülmittels B, 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80 und 98 Gew.-%.

Durch den Zusatz von Wasser zu den maschinellen Geschirrspülmitteln A und B wird nicht allein deren Dosierung erleichtert, der Wassergehalt beschleunigt zudem die Freisetzung der reinigungsaktiven Inhaltsstoffe in die Reinigungsflotte.

Die Bezeichnung „Wassergehalt“ umfasst die gesamte in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Wassermenge, die sich aus dem in den Mitteln enthaltenen freien Wasser sowie dem über die wasch- und reinigungsaktiven in gebundener Form in die Reinigungsmittelzubereitungen eingetragenen Wasser zusammensetzt. Der Wassergehalt ist beispielsweise als Trocknungsverlust oder nach Karl Fischer zu bestimmen.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind niederalkalisch. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6,5 und 8,5, vorzugsweise zwischen 7 und 8 aufweist. Der pH-Wert (20°C) des maschinellen Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise zwischen 4,0 und 7,0, bevorzugt zwischen 5,0 und 6,0. Die pH-Werte (20°C) der maschinellen Geschirrspülmittel unterscheiden sich vorzugsweise um nicht mehr als 3,0 Einheiten, vorzugsweise um nicht mehr als 2,0 Einheiten.

Trotz ihrer geringen Alkalität zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel durch eine sehr gute Reinigungsleistung aus. Dies ist umso überraschender, als eine alkalische Reinigungsflotte als eine wesentliche Grundlage für das Reinigungsergebnis bei maschinellen Geschirrspülverfahren angesehen wird.

Trotz ihrer gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln deutlich verringerten Alkalität enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel als einen ihrer wesentlichen Bestandteile Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe sind vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 70 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% Bestandteil des Reinigungsmittels A.

Zu den bevorzugten Gerüststoffen zählen insbesondere die Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate und/oder der Phosphonate. In Ergänzung zu diesen Gerüststoffen können reinigungsaktive Polymere, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere eingesetzt werden.

Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung. Alkalimetallphosphate ist dabei die

summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in den maschinellen Geschirrspülmitteln A eingesetzt, so enthalten diese Mittel die Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat, insbesondere Pentakaliumtriphosphat in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A.

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

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

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;

- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitritotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1,2 bis 8 Gew.-%. Durch den Zusatz von Phosphonaten zu dem Reinigungsmittel A konnte die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Weitere bevorzugte Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel A enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Denkbar ist jedoch auch der Einsatz von Methylglycindiessigsäure,

In Ergänzung zu den zuvor beschriebenen Gerüststoffen können in dem Reinigungsmittel A, aber auch im Reinigungsmittel B, reinigungsaktive Polymere enthalten sein. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Polymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 12 Gew.-%.

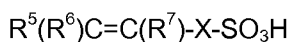
Als reinigungsaktive Polymere werden vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere aus der Gruppe der copolymeren Polysulfonate, eingesetzt. Diese copolymeren

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

Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

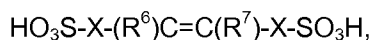
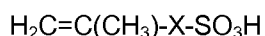
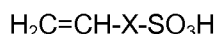
Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.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

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, - CH_3 , - CH_2CH_3 , $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die

ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

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

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

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A ein Copolymer, umfassend

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

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Durch den Einsatz dieser Terpolymere konnte die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel gegenüber vergleichbaren Geschirrspülmitteln, die Sulfopolymere ohne Zusatz nichtionischer Monomere enthalten, verbessert werden.

Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Der Gewichtsanteil der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 10 Gew.-%.

Zusammenfassend sind bevorzugte maschinelles Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, der Phosphonate, der Citrate und/oder der Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthalten.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 1

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

Als einen zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Enzyme. Diese Enzyme sind vorzugsweise ausschließlich in dem Reinigungsmittel A enthalten.

Die Reinigungsmittel A enthalten als einen weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens eine reinigungsaktive Enzymzubereitung. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Enzymzubereitung(en) am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2,0 und 8,0 Gew.-%.

Eine reinigungsverstärkende Wirkung wurde in besonderem Maße bei den Amylasen, den Proteasen und den Lipasen beobachtet, weshalb erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittel A, vorzugsweise Enzyme aus der Gruppe der Amylasen, Proteasen und/oder Lipasen enthalten. Einsetzbar sind weiterhin jedoch beispielsweise auch Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen. Die vorgenannten Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche 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*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

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

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

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

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzymzubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase- und Lipase-Zubereitungen 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.

Bevorzugt sind in dem Reinigungsmittel A mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen und/oder Lipase-Zubereitungen enthalten.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann den folgenden Tabellen entnommen werden:

Tabelle 2

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 3

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase

Als dritten wesentlichen Bestandteil neben dem Lösungsmittel Wasser enthalten die Reinigungsmittel A 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator.

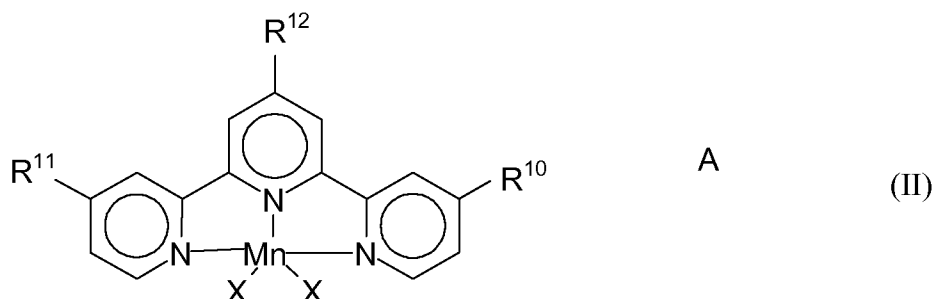
Die bevorzugt eingesetzten Bleichaktivatoren lassen sich unterschiedlichen Substanzgruppe zuordnen. Eine erste Gruppe umfasst die bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren des Mangans, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise, 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

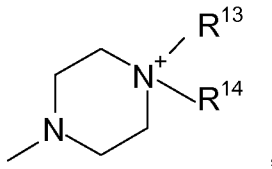
Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht die bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (II),



in der R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁₋₁₈-Alkylgruppe, eine Gruppe -NR¹³R¹⁴, eine Gruppe -N⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ oder eine Gruppe



R^{12} für Wasserstoff, -OH, oder eine C_{1-18} -Alkylgruppe, R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe und X für Halogen stehen sowie A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, der je nach seiner Ladung und der Art und Anzahl der sonstigen Ladungen, insbesondere der Ladung des Mangan-Zentralatoms, auch fehlen oder mehrfach vorhanden sein kann. Mangan kann darin wie auch in den Komplexen gemäß Formel (I) die Oxidationsstufe II, III, IV oder V aufweisen. Gewünschtenfalls, wenn auch weniger bevorzugt, können in derartigen Komplexverbindungen anstelle des Mn-Zentralatoms auch andere Übergangsmetalle, wie beispielsweise Fe, Co, Ni, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu und/oder Cr, vorhanden sein.

In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird als Bleichaktivator nicht der fertige bleichverstärkende Übergangsmetallkomplex eingesetzt, sondern separat werden ein oder mehrere Liganden eingesetzt, welche im Waschprozess mit einem Übergangsmetall in situ einen bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplex ausbilden können, und das Übergangsmetall wird ebenfalls separat in Form eines Salzes oder nicht bleichverstärkenden Komplexes zudosiert oder es wird in den Reinigungsprozess als Bestandteil des dafür eingesetzten Brauchwassers eingebracht.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 4

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 5

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase

³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan

Eine zweite Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter Bleichaktivatoren umfasst die organischen Bleichaktivatoren und hier insbesondere Bleichaktivatoren aus der Gruppe Tetracetyldiamin, Acetylthriethylcitrat, N-Acetyl-caprolactam, N-Benzoylcaprolactom und 4-Morpholincarbonitril, wobei sich insbesondere N-Acetyl-caprolactam und 4-Morpholincarbonitril als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Der Gewichtsanteil dieser Bleichaktivatoren am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-%.

Zusammenfassend werden erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe N-Acetyl-caprolactam und 4-Morpholincarbonitril, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-% enthält, aufgrund ihrer guten Reinigungs- und Bleichleistung bevorzugt.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 6

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 7

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase

³⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril

Das Reinigungsmittel A enthält vorzugsweise keine Bleichmittel.

Der Wassergehalt des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise 22 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 24 bis 55 Gew.-% und insbesondere 26 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A.

Ein weiterer bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A sind schließlich nichtionische Tenside, wobei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

bevorzugt sind. Diese Tenside haben sich hinsichtlich der angestrebten Verbesserung der Reinigungsleistung sowie in Bezug auf die Klarspüleleistung als vorteilhaft erwiesen.

Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylreste kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach

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

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

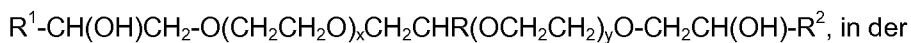
Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder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

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-\text{R}^2$ erwiesen, in der

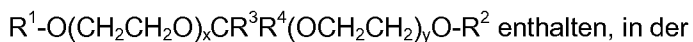
- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
 - w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise 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

In einer alternativen Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße maschinelle Reinigungsmittel A ein Tensid der allgemeinen Formel



- R, R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

In Ergänzung oder alternativ zu den zuvor beschriebenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A ein Tensid der allgemeinen Formel



- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

Im Hinblick auf seine Klarspülwirkung, insbesondere in Kombination mit den weiter oben beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren, wird ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R₁-O-(CH₂CH₂O)_n-R₃-(OCH₂CH₂)_m-O-R₂ besonders bevorzugt, bei welchem R₁ und R₂ für 2-Hydroxydecylether und R₃ für -CH(C₆H₁₃)-CH₂- oder -CH(C₈H₁₇)-CH₂- steht und n+m mindestens 15 beträgt.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 8,0 Gew.-%.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 8

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 9

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase

³⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril

Das Reinigungsmittel B enthält neben dem Lösungsmittel Wasser als wesentlichen Bestandteil 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoffbleichmittel. Bevorzugt werden anorganische Peroxyverbindungen, doch sind prinzipiell auch organische Peroxyverbindungen, insbesondere Peroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, geeignet. Als bevorzugte Peroxycarbonsäure sind auch Imidoperoxycarbonsäuren, vor allem Phthalimidoperoxycarbonsäuren und insbesondere die Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP) zu nennen. Als anorganische Peroxyverbindungen kommen

beispielsweise Salze der Peroxyschwefelsäuren, insbesondere Peroxomonsulfat- und Peroxodisulfat-Salze, vor allem aber Wasserstoffperoxid und solche Verbindungen in Betracht, die in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen. Beispiele solcher Wasserstoffperoxid freisetzender Verbindungen sind insbesondere die Perborate, vor allem Natriumperboratmonohydrat und Natriumperborattetrahydrat sowie Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an anorganische Verbindungen, insbesondere die Additionsverbindung aus Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid, die auch als Percarbonat bezeichnet wird, sowie gegebenenfalls auch Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, beispielsweise Harnstoff oder Natriumcitrat. Besonders bevorzugt werden Wasserstoffperoxid sowie die Perborate und Natriumpercarbonat. Die Einsatzmenge der Oxidationsmittel richtet sich nach deren Aktivsauerstoffgehalt, der wiederum vom Molekulargewicht des Oxidationsmittels abhängt. So beträgt der Aktivsauerstoffgehalt in Wasserstoffperoxid beispielsweise 47 %, während er in Natriumperborattetrahydrat 10,4 % beträgt.

Besonders bevorzugt wird der Einsatz von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffbleichmittel. Erfindungsgemäße bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel B als Sauerstoffbleichmittel Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 10

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 11

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 12

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 13

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				

Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

- ¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).
- ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase
- ³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan
- ⁴⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril

Die Anzahl der in dem Reinigungsmittel B enthaltenen reinigungsaktiven Wirkstoffe ist vorzugsweise begrenzt und beträgt nicht mehr als 5, bevorzugt nicht mehr als 4 und insbesondere nicht mehr als 3. Einer der in Bezug auf die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel mit Vorzug in dem Reinigungsmittel B eingesetzten Aktivstoffe sind die bereits weiter oben beschriebenen Phosphonate. Der Gewichtsanteil dieser Phosphonate am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise 0,01 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 4,0 Gew.-%.

Erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittel B enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht, neben Wasser und Sauerstoffbleichmittel weniger als 20 Gew.%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Reinigungsmittel B, die maximal 8,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 2,0 Gew.-% und insbesondere maximal 1,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten. Das Reinigungsmittel B enthält vorzugsweise insbesondere keine Enzyme.

Der Wassergehalt des Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise 55 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 98 Gew.-% und insbesondere 70 bis 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B.

Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 14

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50

Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 15

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 16

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50

Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 17

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 18

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20

Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 19

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).

²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase

³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan

⁴⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den

Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

- a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
- b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Kurzspülprogrammen. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren eine Zeitdauer von 70 Minuten, vorzugsweise 60 Minuten und insbesondere 45 Minuten nicht überschreiten.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche, voneinander getrennte flüssige Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

- A: - 10 bis 55 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 15 Gew.-% Enzymzubereitung(en);
- 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator
- 20 bis 70 Gew.-% Wasser; und
- B: - 50 bis 99,9 Gew.-% Wasser;
- 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoff-Bleichmittel
- < 20 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe

dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Reinigungsmittel A und B einen pH-Wert (20°C) unterhalb 9 aufweisen.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, der Phosphonate und/oder der Citrate, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Enzyme aus der Gruppe der Amylasen, Proteasen und/oder Lipasen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren des Mangans, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise, 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe N-Acetylcaprolactam und 4-Morpholincarbonitril, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-% enthält.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel B als Sauerstoffbleichmittel Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel B Phosphonate, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel B, bezogen auf sein Gesamtgewicht, neben Wasser und Sauerstoffbleichmittel maximal 8,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 2,0 Gew.-% und insbesondere maximal 1,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthält.
9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6,5 und 8,5, vorzugsweise zwischen 7 und 8 aufweist.
10. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/066421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/386 C11D3/39 C11D17/04
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/025666 A2 (HENKEL KGAA [DE]; GENTSCHKEV PAVEL [DE]; JEKEL MAREN [DE]; KESSLER ARND) 8 March 2007 (2007-03-08) page 15, paragraph 6 - page 19, paragraph 5	1-10
Y	GB 2 411 177 A (RECKITT BENCKISER INC [US]) 24 August 2005 (2005-08-24) claim 1	1-10
A	WO 2005/035705 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]; SCIALLA STEFANO [IT]; SHEETS CONNIE LYNN [US]) 21 April 2005 (2005-04-21) claim 1; examples 1A,1B	1-10
A	GB 2 417 250 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 22 February 2006 (2006-02-22) claim 1; example 1	1-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 7 February 2011	Date of mailing of the international search report 11/02/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Richards, Michael
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/066421

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/080224 A1 (HENKEL KGAA [DE]; SCHYMITZEK TATIANA [DE]; MALET CARLOS [ES]; MENDOZA) 1 September 2005 (2005-09-01) claim 1; example 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/066421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2007025666	A2	08-03-2007	EP 1917343 A2 US 2009239778 A1	07-05-2008 24-09-2009

GB 2411177	A	24-08-2005	NONE	

WO 2005035705	A2	21-04-2005	CA 2539855 A1 EP 1670888 A2 JP 2007507599 T	21-04-2005 21-06-2006 29-03-2007

GB 2417250	A	22-02-2006	AT 399850 T AU 2005273764 A1 BR PI0514434 A CA 2577506 A1 CN 101006168 A EP 1797168 A1 ES 2306178 T3 WO 2006018596 A1 US 2008269098 A1 ZA 200701047 A	15-07-2008 23-02-2006 10-06-2008 23-02-2006 25-07-2007 20-06-2007 01-11-2008 23-02-2006 30-10-2008 27-08-2008

WO 2005080224	A1	01-09-2005	AT 391089 T DE 102004007860 A1 EP 1716056 A1 ES 2302183 T3 JP 2007522052 T US 2007029344 A1	15-04-2008 15-09-2005 02-11-2006 01-07-2008 09-08-2007 08-02-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/066421

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/386 C11D3/39 C11D17/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2007/025666 A2 (HENKEL KGAA [DE]; GENTSCHEV PAVEL [DE]; JEKEL MAREN [DE]; KESSLER ARND) 8. März 2007 (2007-03-08) Seite 15, Absatz 6 - Seite 19, Absatz 5 -----	1-10
Y	GB 2 411 177 A (RECKITT BENCKISER INC [US]) 24. August 2005 (2005-08-24) Anspruch 1 -----	1-10
A	WO 2005/035705 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]; SCIALLA STEFANO [IT]; SHEETS CONNIE LYNN [US]) 21. April 2005 (2005-04-21) Anspruch 1; Beispiele 1A,1B -----	1-10
A	GB 2 417 250 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 22. Februar 2006 (2006-02-22) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-10
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. Februar 2011	11/02/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Richards, Michael
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/080224 A1 (HENKEL KGAA [DE]; SCHYMITZEK TATIANA [DE]; MALET CARLOS [ES]; MENDOZA) 1. September 2005 (2005-09-01) Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/066421

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007025666 A2	08-03-2007	EP 1917343 A2 US 2009239778 A1	07-05-2008 24-09-2009
GB 2411177 A	24-08-2005	KEINE	
WO 2005035705 A2	21-04-2005	CA 2539855 A1 EP 1670888 A2 JP 2007507599 T	21-04-2005 21-06-2006 29-03-2007
GB 2417250 A	22-02-2006	AT 399850 T AU 2005273764 A1 BR PI0514434 A CA 2577506 A1 CN 101006168 A EP 1797168 A1 ES 2306178 T3 WO 2006018596 A1 US 2008269098 A1 ZA 200701047 A	15-07-2008 23-02-2006 10-06-2008 23-02-2006 25-07-2007 20-06-2007 01-11-2008 23-02-2006 30-10-2008 27-08-2008
WO 2005080224 A1	01-09-2005	AT 391089 T DE 102004007860 A1 EP 1716056 A1 ES 2302183 T3 JP 2007522052 T US 2007029344 A1	15-04-2008 15-09-2005 02-11-2006 01-07-2008 09-08-2007 08-02-2007