

(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
12. Dezember 2013 (12.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/182510 A1

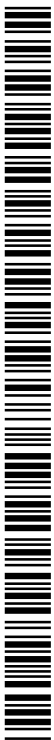
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 3/33* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/061356
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
3. Juni 2013 (03.06.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 209 505.5 6. Juni 2012 (06.06.2012) DE
- (71) **Anmelder:** HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) **Erfinder:** MUBMANN, Nina; Am Kuhbusch 109, 47877
Willich (DE). EITING, Thomas; Im Besental 15, 40589
Düsseldorf (DE). KROPF, Christian; Zwirnerweg 57,
40724 Hilden (DE). BENDA, Konstantin; Kronprinzenstr.
131, 40217 Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten;
Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2013/182510 A1

(54) **Title:** DISHWASHING DETERGENT

(54) **Bezeichnung:** GESCHIRRPÜLMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a liquid dishwashing detergent containing at least one cyclic compound with at least two carboxylate groups, and at least one phosphorous-free builder, characterized by having a very good residue inhibition, in particular when machine dishwashing.

(57) **Zusammenfassung:** Flüssige Geschirrspülmittel, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthalten, zeichnen sich durch eine sehr gute Belagsinhibierung, insbesondere in maschinellen Geschirrspülverfahren, aus.

„Geschirrspülmittel“

Die vorliegende Anmeldung betrifft flüssige Mittel zur Reinigung von Geschirr, insbesondere flüssige Mittel für die maschinelle Geschirreinigung sowie maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Mittel.

Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung erlangt. Heute gebräuchliche maschinelle Geschirrspülmittel enthalten in der Regel Phosphorhaltige Inhaltsstoffe, insbesondere Phosphate und/oder Phosphonate, die in den Mitteln als Gerüststoffe eingesetzt werden.

Da Phosphorhaltige Inhaltsstoffe als umweltschädlich angesehen werden und entsprechend durch gesetzliche Regelungen eine Limitierung des Einsatzes Phosphorhaltiger Inhaltsstoffe zu erwarten ist, besteht ein Bedarf, Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, die auch ohne Phosphorhaltige Inhaltsstoffe einen gleichwertigen Ersatz für heute gebräuchliche Phosphorhaltige, insbesondere Phosphonat und/oder Phosphat enthaltende, Mittel darstellen. Eine Aufgabe bestand dabei darin, Mittel mit einer gleichwertigen Reinigungsleistung zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, Mittel mit einer gleichwertigen Sekundärleistung, insbesondere mit einer gleichwertigen Belagsinhibierung, zur Verfügung zu stellen. Hierbei sollten diese verbesserten Eigenschaften vorzugsweise auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, also in Reinigungsverfahren mit Spülflottentemperaturen von 50°C oder darunter, und/oder in kurz andauernden Reinigungsverfahren, insbesondere in Reinigungsverfahren mit einer Dauer von unter 60 Minuten, erzielt werden können.

Diese Aufgabe wurde durch Geschirrspülmittel gelöst, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthalten.

Denn erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Reinigungsleistung von flüssigen Geschirrspülmitteln, die einen phosphorfreien Gerüststoff enthalten, durch den Zusatz von zyklischen Verbindungen, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen enthalten, gesteigert werden kann.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flüssige Geschirrspülmittel, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthalten.

Unter einem „flüssigen Geschirrspülmittel“ ist hierbei ein Geschirrspülmittel zu verstehen, das bei 25°C und einem Druck von 1 bar in flüssigem Aggregatzustand vorliegt.

Bei der zyklischen Verbindung, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen umfasst, kann es sich insbesondere um eine alizyklische, eine bizyklische oder eine gesättigte heterozyklische Verbindung handeln.

Bei der alizyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan oder Cycloheptan, besonders bevorzugt um Cyclopropan, Cyclobutan oder Cyclopentan, ganz besonders bevorzugt um Cyclopentan.

Bei der gesättigten heterozyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Tetrahydrofuran.

Bei der bizyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Bicyclo[2.2.1]heptan oder Bicyclo[2.2.2]octan.

Die zyklische Verbindung umfasst mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, vorzugsweise mindestens drei Carboxylat-Gruppen, insbesondere mindestens vier Carboxylat-Gruppen.

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die zyklische Verbindung vier Carboxylat-Gruppen.

Eine erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Verbindung ist das Cyclopentan-Tetracarboxylat.

Erfindungsgemäß umfasst der Begriff „Carboxylat“ neben der anionischen Form auch die hydrogenierte Form des Carboxylats, also die Carbonsäure-Gruppe. Des Weiteren werden unter dem Begriff „Carboxylat“ erfindungsgemäß auch Carbonsäureanhydrid-Gruppen verstanden. Die Ausbildung von Anhydrid-Gruppen kann hierbei insbesondere durch im Molekül benachbarte Carboxylat-Gruppen erfolgen.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass sich mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier Carboxylat-Gruppen auf derselben Seite der zyklischen Verbindung befinden, also in cis-Konfiguration angeordnet sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform befinden sich hierbei mindestens 75 %, vorzugsweise alle, Carboxylat-Gruppen auf derselben Seite der zyklischen Verbindung.

In diesem Sinne sind etwa zyklische Verbindungen bevorzugt, bei welchen zwei von insgesamt zwei Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, drei von insgesamt drei Carboxylat-

Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, drei oder vier von insgesamt vier Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, vier oder fünf von insgesamt fünf Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind.

Ebenso ist es bevorzugt, dass mindestens zwei der Carboxylat-Gruppen, die sich auf derselben Seite der zyklischen Verbindung befinden, unmittelbar benachbart sind, also in ortho-Position angeordnet sind.

Im zuvor genannten Sinne stellen im Sinne der vorliegenden Erfindung folgende zyklische Verbindungen besonders bevorzugt einzusetzende Moleküle dar: 1c, 2c, 3c, 4c-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2c, 3c, 4t-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2c, 3t, 4t-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2t, 3t, 4c-Cyclopentantetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4c, 5c-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4c, 5t-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4t, 5t-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3t, 4t, 5c-tetracarboxylat.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist das 1c, 2c, 3c, 4c-Cyclopentantetracarboxylat.

Die zyklische Verbindung, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen umfasst, ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere phosphorfreie Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil der phosphorfreien Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%.

Zu den bevorzugten phosphorfreien Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, organische Cobuilder, Silikate, Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS).

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale und Dextrine zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derarti-

ger 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 milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 12 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel neben Citrat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthält, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus MGDA, GLDA, ASDA, HEIDA, IDS und EDDS, wobei es sich besonders bevorzugt um GLDA handelt, und wobei der Gewichtsanteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des GLDA, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-% und vor allem 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Die Kombination von Citrat mit mindestens einem weiteren phosphorfreien Gerüststoff aus der oben genannten Gruppe, insbesondere mit GLDA, hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Erfindungsgemäße Mittel können weiterhin Phosphonat(e) als Gerüststoff enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphonate sind vorzugsweise ausgewählt aus Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP); Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP); Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP); 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP); 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC); Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP), wobei mit besonderem Vorzug 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) eingesetzt werden. Phosphonat(e) werden in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% und vor allem von 0,5 bis 8 Gew.-% eingesetzt.

Erfindungsgemäße Mittel sind vorzugsweise weitestgehend Phosphat-frei. In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, vor allem unterhalb 0,5 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind vollständig Phosphat-frei.

Darüber hinaus wird in einer bevorzugten Ausführungsform generell der Gehalt an phosphorhaltigen Gerüststoffen, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, vor allem unterhalb 0,5 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind generell frei von phosphorhaltigen Gerüststoffen.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

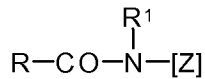
Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

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

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

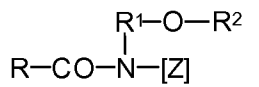
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett-

oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ besonders bevorzugt.

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

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

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

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

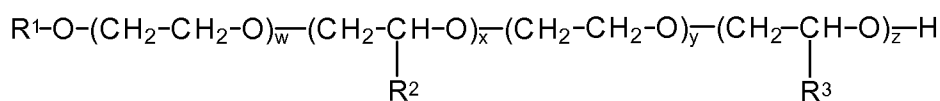
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20

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

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

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

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



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

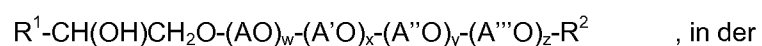
Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen ge-

nutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxeinheit, die alternierend zur Ethylenoxeinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

Tenside der allgemeinen Formel



R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel

R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x

und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15, vorzugsweise von 15 bis 120, besonders bevorzugt von 20 bis 80, steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$.

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

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

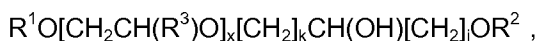
Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit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

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

Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside zählen auch Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander

der 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 $\text{R}^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

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



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen.

Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel

$\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

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

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



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;

Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und

M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel

$R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, wobei

- R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel

$R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;

- R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

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

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

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

$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesät-

tigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist.

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

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

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

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

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 7 Gew.-%,

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

Als weiteren Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zur Steigerung der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung vorzugsweise Enzyme. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vor-

zugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel 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.

Als besonders geeignet für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln hat sich eine α -Amylase-Variante erwiesen, die entweder aus einer mit der α -Amylase AA560 homologisierbaren Ausgangs- α -Amylase über Aminosäureänderungen in folgenden Positionen erhalten werden kann: 9, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339, 345 und optional weiteren (in der Zählung gemäß der α -Amylase AA560) oder die aus der α -Amylase AA560 über folgende Aminosäureänderungen erhalten werden kann:

- (1) M9L / M202I,
- (2) M9L / M202I / M323T,
- (3) M9L / M202I / M323T / M382Y,
- (4) M9L / M202I / Y295F / A339S,
- (5) M9L / M202I / Y295F,
- (6) M9L / M202I / A339S,
- (7) M9L / M202I / Y295F / A339S,
- (8) M9L / M202I / Y295F / A339S / E345R,
- (9) M9L / G149A / M202I / Y295F / A339S / E345R,
- (10) M9L / M202L,
- (11) M9L / M202L / M323T,
- (12) M9L / M202L / M323T / M382Y,
- (13) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (14) M9L / M202L / Y295F,

- (15) M9L / M202L / A339S,
- (16) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (17) M9L / M202L / Y295F / A339S, E345R,
- (18) M9L / G149A / M202L / Y295F / A339S / E345R,
- (19) M9L / M202T,
- (20) M9L / M202T / M323T,
- (21) M9L / M202T / M323T / M382Y,
- (22) M9L / M202T / Y295F / A339S,
- (23) M9L / M202T / Y295F,
- (24) M9L / M202T / A339S,
- (25) M9L / M202T / Y295F / A339S,
- (26) M9L / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (27) M9L / G149A / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (29) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (30) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (32) M9L / G149A / M202L / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (33) M9L / G149A / M202I / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (34) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (36) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (37) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y / N471E,
- (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / N471E,
- (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (40) M202L / M105F / M208F,
- (41) G133E / M202L / Q361E,
- (42) G133E / M202L / R444E,
- (43) M202L / Y295F,
- (44) M202L / A339S,
- (45) M202L / M323T,
- (46) M202L / M323T / M309L,
- (47) M202L / M323T / M430I,
- (48) M202L / V214T / R444Y,
- (49) M202L / N283D / Q361E,
- (50) M202L / M382Y / K383R,

- (51) M202L / K446R / N484Q,
- (52) M202I / Y295F,
- (53) M202I / A339S,
- (54) M202I / M105F / M208F,
- (55) G133E / M202I / Q361E,
- (56) G133E / M202I / R444E,
- (57) M202I / M323T,
- (58) M202I / M323T / M309L,
- (59) M202I / M323T / M430I,
- (60) M202I / V214T / R444Y,
- (61) M202I / N283D / Q361E,
- (62) M202I / M382Y / K383R,
- (63) M202I / K446R / N484Q,
- (64) M202V / M105F / M208F,
- (65) G133E / M202V / Q361E,
- (66) G133E / M202V / R444E,
- (67) M202V / M323T,
- (68) M202V / M323T / M309L,
- (69) M202V / M323T / M430I,
- (70) M202V / M323T / M9L,
- (71) M202V / V214T / R444Y,
- (72) M202V / N283D / Q361E,
- (73) M202V / M382Y / K383R,
- (74) M202V / K446R / N484Q,
- (75) M202T / M105F / M208F,
- (76) G133E / M202T / Q361E,
- (77) G133E / M202T / R444E,
- (78) M202T / Y295F,
- (79) M202T / A339S,
- (80) M202T / M323T,
- (81) M202T / M323T / M309L,
- (82) M202T / M323T / M430I,
- (83) M202T / M323T / M9L,
- (84) M202T / V214T / R444Y,
- (85) M202T / N283D / Q361E,
- (86) M202T / A339S,
- (87) M202T / Y295F
- (88) M202T / N299F,Y,
- (89) M202T / M382Y / K383R oder
- (90) M202T / K446R / N484Q

Mit besonderem Vorzug ist die α -Amylase-Variante durch zusätzlich eine oder mehrere Aminosäureänderungen in folgenden Positionen gegenüber einer mit der α -Amylase AA560 homologisierbaren Ausgangs- α -Amylase gekennzeichnet: 118, 183, 184, 195, 320 und 458 (in der Zählung gemäß der α -Amylase AA560), wobei die α -Amylase-Variante vorzugsweise insbesondere folgende Aminosäurepositionsbelegungen aufweist: 118K, 183- (Deletion), 184- (Deletion), 195F, 320K und/oder 458K (in der Zählung gemäß der α -Amylase AA560).

Eine α -Amylase-Variante, welche von der α -Amylase AA560 oder einem Derivat davon abgeleitet werden kann und vorzugsweise von dieser selbst abgeleitet worden ist, wird besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt werden insbesondere solche erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die eine α -Amylase-Variante enthalten, welche gegenüber der α -Amylase AA560 eine der folgenden Aminosäureänderungen aufweist:

- (10) M9L / M202L,
- (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / N471E,
- (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (45) M202L / M323T,
- (46) M202L / M323T / M309L,
- (62) M202I / M382Y / K383R,
- (68) M202V / M323T / M309L,
- (73) M202V / M382Y / K383R
- (82) M202T / M323T / M430I
- (84) M202T / V214T / R444Y.

Die vorgenannten bevorzugt eingesetzten α -Amylase-Varianten haben sich insbesondere bei der Lagerung und Dosierung mittels automatischer Dosiersysteme, welche ausreichend Geschirrspülmittel für mehrere Reinigungsgänge enthalten, weshalb diese Reinigungsmittel in diesen Dosiersystemen für eine längere Zeit gelagert werden, durch eine überdurchschnittliche Lagerstabilität und Reinigungsleistung ausgezeichnet.

In Ergänzung der beschriebenen α -Amylase Variante enthalten erfindungsgemäß bevorzugte Geschirrspülmittel mindestens eine Protease, vorzugsweise eine Subtilisin-Protease, wobei es sich bei der Subtilisin-Protease um eine Wildtyp-Protease oder um eine Protease-Variante handelt und es sich bei der Protease-Variante vorzugsweise um eine mit einer Aminosäureänderung gegenüber einer mit der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* homologisierbaren Ausgangs-Protease in einer oder mehreren der folgenden Positionen handelt: 3, 4, 36, 42, 43, 47, 56, 61, 69, 87, 96,

99, 101, 102, 104, 114, 118, 120, 130, 139, 141, 142, 154, 157, 188, 193, 199, 205, 211, 224, 229, 236, 237, 242, 243, 250, 253, 255 und 268, in der Zählung der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

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

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Ansammlungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören 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 versetzt.

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

durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

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

Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Auch Di-Glycerinphosphat schützt gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat.

Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C₈-C₁₈-Polyoxyalkylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise, diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzymstabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase.

Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen.

Ein weiteres mit besonderem Vorzug zur Stabilisierung der enzymatischen Zubereitungen eingesetztes Mittel ist Kaliumsulfat (K₂SO₄).

Der Gewichtsanteil der Enzyme am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-%. In besonders bevorzugten Geschirrspülmitteln beträgt der Gewichtsanteil des Enzyms am Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels zwischen 0,2 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 8 Gew.-%.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen eingesetzt. In einer be-

sonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Kombination von Protease- und Amylase-Zubereitungen eingesetzt.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche, voneinander getrennte flüssige Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

- A: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und
- B: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 25 bis 90 Gew.-% Wasser;

dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist, während das flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist, wobei mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält. Art und Einsatzmenge der zyklischen Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, des phosphorfreien Gerüststoffs und des Enzyms sind vorzugsweise wie zuvor beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen flüssigen Geschirrspülmittels oder die Verwendung eines erfindungsgemäßen Kombinationsproduktes, zur Reinigung bzw. Entfernung von Anschmutzungen, und/oder zur Belagsinhibierung bzw. zur Entfernung von Belägen, vor allem beim Geschirrspülen, insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

Das flüssige Reinigungsmittel B kann selbstverständlich auch Enzyme enthalten, in einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Enzymgehalt des Reinigungsmittels B jedoch weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige Reinigungsmittel B keine Enzyme.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält keines der Reinigungsmittel A oder B mehr als 2 Gew.-% eines Bleichmittels. Bevorzugte Kombinationsprodukte sind hierbei dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichmittelgehalt der Reinigungsmittel A und/oder B jeweils weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichmittelgehalt der Reinigungsmittel A und/oder B jeweils weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß noch stärker bevorzugt. Besonders bevorzugte Kombinationsprodukte sind dadurch gekennzeichnet, dass die Wasch- oder Reinigungsmittel A und/oder B keine Bleichmittel enthalten.

Die Einstellung der pH-Werte der flüssigen Reinigungsmittel A und B ist für die Reinigungsleistung des resultierenden Kombinationsproduktes von Bedeutung. Besonders bevorzugt werden Kombinationsprodukte, bei denen der pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels A zwischen 6,5 und 8,5 und insbesondere zwischen 7 und 8 beträgt. Der pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels B beträgt dagegen vorzugsweise zwischen 9,5 und 13 und insbesondere zwischen 10 und 12.

Besonders bevorzugt werden Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass sich der pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels A vom pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels B um mindestens zwei Einheiten unterscheidet.

Zu Einstellung der pH-Werte und zur Verbesserung der Reinigungsleistung enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die flüssigen Reinigungsmittel B zusätzlich Alkaliträger. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel mit zwei voneinander getrennten Aufnahmekammern, sowie zwei in diesen Aufnahmekammern befindlichen, voneinander getrennten flüssigen Reinigungsmitteln A und B der Zusammensetzung:

- A: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und
- B: - 10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Alkaliträger;
- 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser;

dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist, während das flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist, wobei mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält. Art und Einsatzmenge der zyklischen Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, des phosphorfreien Gerüststoffs und des Enzyms sind vorzugsweise wie zuvor beschrieben.

Ganz besonders bevorzugt ist ein vorzugsweise Bleichmittel-freies Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel mit zwei voneinander getrennten Aufnahmekammern, sowie zwei in diesen Aufnahmekammern befindlichen, voneinander getrennten flüssigen Reinigungsmitteln A und B der Zusammensetzung:

- A: - 15 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 84,9 Gew.-% Wasser; und
- B: - 15 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);

- 0,1 bis 10 Gew.-% Alkaliträger;
- 25 bis 85 Gew.-% Wasser;

dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9, vorzugsweise zwischen 6,5 und 8,5 und insbesondere zwischen 7 und 8 aufweist, während des flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14, vorzugsweise zwischen 9,5 und 13 und insbesondere zwischen 10 und 12 aufweist, und sich der pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels A vom pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels B um mindestens zwei Einheiten unterscheidet, wobei mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält, sowie die Verwendung eines solchen Kombinationsprodukte zur Reinigung bzw. Entfernung von Anschmutzungen, und/oder zur Belagsinhibierung bzw. zur Entfernung von Belägen, vor allem beim Geschirrspülen, insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

Als Alkaliträger gelten beispielsweise die Hydroxide, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, die Carbonate, Hydrogencarbonate oder Sesquicarbonat, vorzugsweise Alkalimetallcarbonate bzw. Alkalimetallhydrogencarbonate oder Alkalimetallsesquicarbonat, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalimetallhydroxide und Alkalicarbonate, insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxide, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Die Alkalimetallhydroxide werden in den Reinigungsmitteln A und/oder B bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Kombinationsprodukte bei denen das Reinigungsmittel A, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Hydroxide, insbesondere Alkalimetallhydroxide, enthält.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Alkaliträgern aus der Gruppe der Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels B. Besonders bevorzugt werden Kombinationsprodukte bei denen das Reinigungsmittel A, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Carbonat(e) und Hydrogencarbonat(e) und Sesquicarbonat enthält.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist die Verwendung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel und Kombinationsprodukte zur Reinigung eingetrockneter und/oder angebrannter Anschmutzungen vorzugsweise auf harten Oberflächen, insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

Gegenstand dieser Anmeldung ist insbesondere auch die Verwendung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel und Kombinationsprodukte zur Belagsinhibierung beim maschinellen Geschirrspülen.

Zur Gruppe der eingetrockneten oder angebrannten Anschmutzungen zählen beispielsweise ange-trocknete Stärkeanschmutzungen, beispielsweise von Haferflocken, oder angebrannte Rückstände von Aufläufen, die beispielsweise neben Stärkeanteilen wie Nudeln oder Kartoffeln weiterhin auch Fleischreste umfassen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte durch den Zusatz organischer Lösungsmittel verbessern lässt. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher weiterhin erfindungsgemäße Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel bzw. mindestens eines der Reinigungsmittel A oder B weiterhin ein organisches Lösungsmittel enthält.

Diese organischen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Di-ole, Tri-ole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei „wasserlösliche“ Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine.

Als organische Amine werden insbesondere die primären und die sekundären Alkylamine, die Alkylamine sowie Mischungen dieser organischen Amine bevorzugt. Zur Gruppe der bevorzugten primären Alkylamine zählen Monomethylamin, Monoethylamin, Monopropylamin, Monobutylamin,

Monopentylamin und Cyclohexylamin. Zur Gruppe der bevorzugten sekundären Alkylamine zählt insbesondere Dimethylamin.

Bevorzugte Alkanolamine sind insbesondere die primären, sekundären und tertiären Alkanolamine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte primäre Alkanolamine sind Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA), Monoisopropanolamin, Diethylethanolamin (2-(Diethylamino)-ethanol). Besonders bevorzugte sekundäre Alkanolamine sind Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol, DEA, Bis(2-hydroxyethyl)amin), N-Methyl-Diethanolamin, N-Ethyl-Diethanolamin. Diisopropanolamin und Morpholin. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Triisopropanolamin.

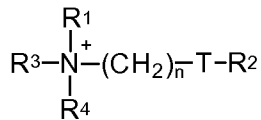
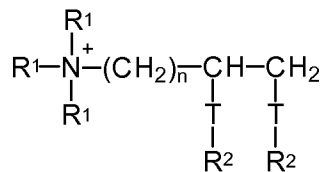
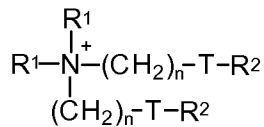
Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein organisches Lösungsmittel enthalten, wobei es sich bei dem organischen Lösungsmittel um ein organisches Amin und/oder ein Alkanolamin, vorzugsweise um Monoethanolamin handelt, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Amin und/oder Alkanolamin in dem Geschirrspülmittel oder Reinigungsmittel A oder B mehr als 1:1, vorzugsweise mehr als 2:1 und insbesondere mehr als 5:1 beträgt, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Besonders bevorzugte Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kombinationsproduktes, zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,5 und 6 Gew.% eines organischen Lösungsmittels aus der Gruppe der organischen Amine und Alkanolamine. Besonders bevorzugt werden Kombinationsprodukte deren flüssiges Reinigungsmittel B, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, einen Gewichtsanteil eines organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und Alkanolamine zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,5 und 6 Gew.% aufweist, während der Gewichtsanteil an organischem Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und der Alkanolamine in dem flüssigen Reinigungsmittel A, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% beträgt und insbesondere kein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und der Alkanolamine in dem Reinigungsmittel A enthalten ist.

Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel können neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen weitere wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthalten, vorzugsweise wasch- und reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Polymere, Bleichaktivatoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, Duftstoffe und Parfümträger, Farbstoffen und Konservierungsmittel. Insbesondere können auch weitere Tenside eingesetzt werden. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

Zur Gruppe der weiteren Tenside, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen insbesondere die kationischen und die amphoteren Tenside.

Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

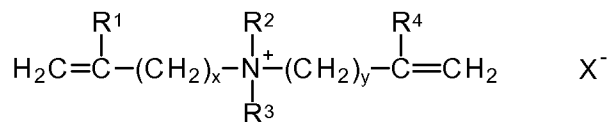
Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

„Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

„Amphotere Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

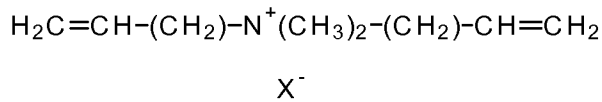
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

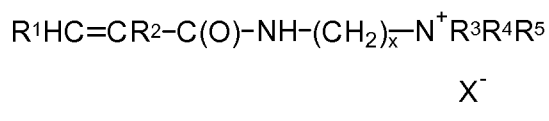
Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2 und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel



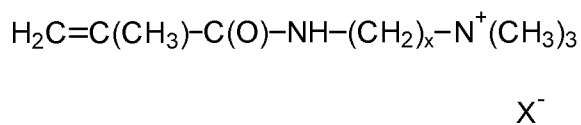
werden im Falle von $\text{X}^- = \text{Chlorid}$ auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, und $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von $\text{X}^- = \text{Chlorid}$ auch als MAPTAC (Methyacrylamidopropyl-trimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten,

gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

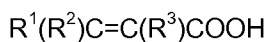
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

Bevorzugte Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, beträgt.

Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

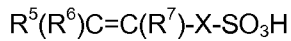
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel



bevorzugt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, 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 -NH₂, -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.

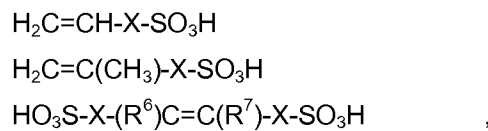
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende Formel beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, 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 -NH₂, -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 -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

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 wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

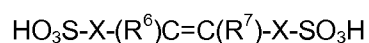
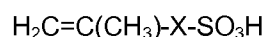
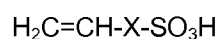
Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogene oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ und Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$.

Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$
 in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$
 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 wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, 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, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$
- iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

- i) einer oder mehreren ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln:

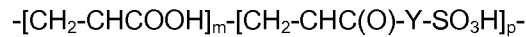


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

- iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

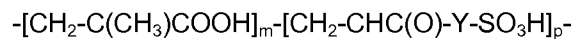
Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel



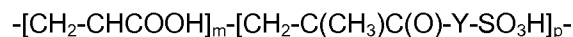
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppenhaltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel

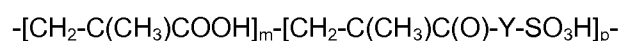


in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel

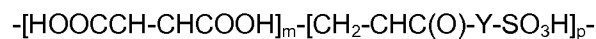


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, ebenso bevorzugt wie Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel

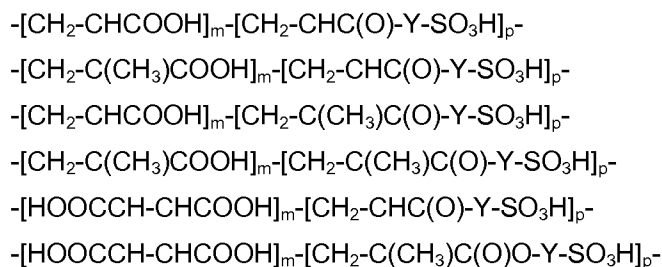


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäß solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Koh-

lenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

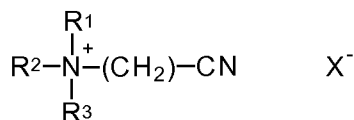
Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis $200.000 \text{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

Geschirrspülmittel und Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel bzw. das Reinigungsmittel A und/oder das Reinigungsmittel B weiterhin bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Reinigungsmittels $0,01$ bis 15 Gew.-%, vorzugsweise $0,02$ bis 12 Gew.-% und insbesondere $0,1$ bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer wasch- oder reinigungsaktiver Polymere enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Enthalten die Geschirrspülmittel oder Kombinationsprodukte Bleichmittel, so werden in den Reinigungsmitteln vorzugsweise Bleichaktivatoren eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere $1,5$ -Diacetyl- $2,4$ -dioxohexahydro- $1,3,5$ -triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbeson-

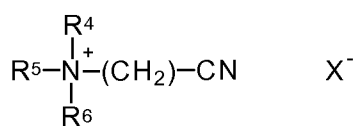
dere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R^1 für -H, $-\text{CH}_3$, einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, $-\text{NH}_2$, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{-CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 und X ein Anion ist.

Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



in der R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $\text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$ und insbesondere $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, oder $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt ist.

Als Bleichaktivatoren können weiterhin Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder

gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Sofern neben den Nitrilquats weitere Bleichaktivatoren eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) eingesetzt.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats eingesetzt.

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/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

Für den Glaskorrosionsschutz geeignet sind weiterhin die löslichen anorganischen Zinksalze, insbesondere das Zinksulfat, Zinknitrat und Zinkchlorid.

Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen-, Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoff-haltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe

der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z.B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z.B. Stearat.

Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sowie deren Gemische, so dass die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

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. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "hafteste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht sowie keine zu starke Affinität gegenüber Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können weiterhin Konservierungsmittel enthalten. Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

Hinsichtlich ihrer Abfüllbarkeit und Dosierbarkeit haben sich solche Kombinationsprodukte als vorteilhaft erwiesen, bei denen mindestens eines der Reinigungsmittel A oder B eine Viskosität von mehr als 10000 mPas, vorzugsweise mehr als 50000 mPas und insbesondere mehr als 100000 mPas aufweist. Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) mindestens einer der Reinigungsmittel A oder B zwischen 200 und 10000 mPas, vorzugsweise zwischen 500 und 7000 mPas und insbesondere zwischen 1000 und 4000 mPas beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) besonders bevorzugter Reinigungsmittel liegt oberhalb 500 mPas, vorzugsweise oberhalb 1000 mPas und insbesondere oberhalb 2000 mPas.

Um die gewünschte Viskosität der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelform (Löslichkeit, Wasch- und Reinigungsleistung, Stabilität des Gels) zu erreichen, werden diesen Mitteln vorzugsweise Verdickungsmittel, insbesondere Verdickungsmittel aus der Gruppe Agar-Agar, Carra-

geen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren zugesetzt, wobei es sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat, wenn die Wasch- oder Reinigungsmittel das Verdickungsmittel in Mengen zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 6 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, sind wie zuvor beschrieben beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane. Verdickungsmittel aus diesen Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol[®]-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral[®]-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol[®]-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron[®]-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron[®]-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicylan[®]-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA[®]-81 und EMA[®]-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox[®]-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo[®]-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo[®]-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) angeboten.

Die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte umfassen neben den beiden flüssigen Reinigungsmitteln A und B weiterhin ein Verpackungsmittel. In diesem Verpackungsmittel liegen die beiden Reinigungsmittel A und B voneinander getrennt vor, das heißt, sie bilden keine gemeinsame Phasengrenze aus, sondern befinden sich vielmehr in voneinander getrennten Bereichen des Verpackungsmittels.

Als ein solches Verpackungsmittel ist beispielsweise wasserunlösliche ein Zwei- oder Mehrkammerbehälter geeignet. Ein solcher Zwei- oder Mehrkammerbehälter weist typischerweise ein Gesamtvolumen zwischen 100 und 5000 ml, vorzugsweise zwischen 200 und 2000 ml aufweisen. Das Volumen der einzelnen Kammern beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 2000 ml, bevorzugt zwischen 100 und 1000 ml. Bevorzugte Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen eine Flaschenform auf.

Zur Dosierung der flüssigen Reinigungsmittel verfügt der Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorzugsweise über mindestens einen Ausguss, der beispielsweise in Form eines gemeinsamen Ausgusses für alle in der Flasche enthaltenen Mittel ausgestaltet sein kann. Bevorzugt werden jedoch solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter, bei denen jede der Aufnahmekammern des Behälters über einen eigenen Ausguss verfügt. Durch eine solche Ausgestaltung wird beispielsweise eine Kontamination einzelner Kammern durch Inhaltsstoffe aus einer anderen Kammer vermieden.

Erfindungsgemäße Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verpackungsmittel um einen Zwei- oder Mehrkammerbehälter handelt, wobei vorzugsweise jede der Aufnahmekammern des Verpackungsmittels mit einem Ausguss versehen ist, werden bevorzugt.

In einer alternativen Ausführungsform handelt es sich bei dem Verpackungsmittel um einen wasserlöslichen Zwei- oder Mehrkammerbehälter, beispielsweise einen wasserlöslichen Beutel mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern.

Die Tiefziehkörper können zwei, drei oder mehr Aufnahmekammern aufweisen. Diese Aufnahmekammern können in dem Tiefziehteil nebeneinander und/oder übereinander und/oder ineinander angeordnet sein.

Als Verpackungsmaterialien für die wasserlöslichen Behälter eignen sich insbesondere wasserlösliche Polymere wie beispielsweise Celluloseether, Pektine, Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Alginate, Gelatine oder Stärke.

Bei den wasserlöslichen Beuteln handelt es sich vorzugsweise um Tiefziehkörper oder Spritzgußkörper.

Als „Tiefziehkörper“ werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dabei solche Behälter bezeichnet, welche durch Tiefziehen eines ersten folienartigen Hüllmaterials erhalten werden. Das Tiefziehen erfolgt dabei vorzugsweise durch Verbringen des Hüllmaterials über eine in einer die Tiefziehebene bildenden Matrize befindlichen Aufnahmemulde und Einformen des Hüllmaterials in diese Aufnahmemulde durch Einwirkung von Druck und/oder Vakuum verformt wird. Das Hüllmaterial kann vor dabei vor oder während des Einformens durch die Einwirkung von Wärme und/oder Lösungsmittel und/oder Konditionierung durch gegenüber Umgebungsbedingungen veränderten

relativen Luftfeuchten und/oder Temperaturen vorbehandelt werden. Die Druckeinwirkung kann durch zwei Teile eines Werkzeugs erfolgen, welche sich wie Positiv und Negativ zueinander verhalten und einen zwischen diese Werkzeuge verbrachten Film beim Zusammendrücken verformen. Als Druckkräfte eignet sich jedoch auch die Einwirkung von Druckluft und/oder das Eigengewicht der Folie und/oder das Eigengewicht einer auf die Oberseite der Folie verbrachten Aktivsubstanz.

Die tiefgezogenen Hüllmaterialien werden nach dem Tiefziehen vorzugsweise durch Einsatz eines Vakuums innerhalb der Aufnahmemulden und in ihrer durch den Tiefziehvorgang erzielten Raumform fixiert. Das Vakuum wird dabei vorzugsweise kontinuierlich vom Tiefziehen bis zum Befüllen bevorzugt bis zum Versiegeln und insbesondere bis zum Vereinzeln der Aufnahmekammern angelegt. Mit vergleichbarem Erfolg ist allerdings auch der Einsatz eines diskontinuierlichen Vakuums, beispielsweise zum Tiefziehen der Aufnahmekammern und (nach einer Unterbrechung) vor und während des Befüllens der Aufnahmekammern, möglich. Auch kann das kontinuierliche oder diskontinuierliche Vakuum in seiner Stärke variieren und beispielsweise zu Beginn des Verfahrens (beim Tiefziehen der Folie) höhere Werte annehmen als zu dessen Ende (beim Befüllen oder Versiegeln oder Vereinzeln).

Wie bereits erwähnt, kann das Hüllmaterial vor oder während des Einformens in die Aufnahmemulden der Matrizen durch die Einwirkung von Wärme vorbehandelt werden. Das Hüllmaterial, vorzugsweise ein wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymerfilm, werden dabei für bis zu 5 Sekunden, vorzugsweise für 0.1 bis 4 Sekunden, besonders bevorzugt für 0,2 bis 3 Sekunden und insbesondere für 0,4 bis 2 Sekunden auf Temperaturen oberhalb 60°C, vorzugsweise oberhalb 80°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 120°C und insbesondere auf Temperaturen zwischen 105 und 115°C erwärmt. Zur Abführung dieser Wärme, insbesondere aber auch zur Abführung der durch die in die tiefgezogenen Aufnahmekammern gefüllten Mittel eingebrachten Wärme (z.B. Schmelzen), ist es bevorzugt die eingesetzten Matrizen und die in diesen Matrizen befindlichen Aufnahmemulden zu kühlen. Die Kühlung erfolgt dabei vorzugsweise auf Temperaturen unterhalb 20°C, bevorzugt unterhalb 15°C, besonders bevorzugt auf Temperaturen zwischen 2 und 14°C und insbesondere auf Temperaturen zwischen 4 und 12°C. Vorzugsweise erfolgt die Kühlung kontinuierlich vom Beginn des Tiefziehvorganges bis zur Versiegelung und Vereinzeln der Aufnahmekammern. Zur Kühlung eignen sich insbesondere Kühlflüssigkeiten, vorzugsweise Wasser, welche in speziellen Kühlleitungen innerhalb der Matrize zirkuliert werden.

Diese Kühlung hat ebenso wie das zuvor beschriebene kontinuierliche oder diskontinuierliche Anlegen eines Vakuums den Vorteil, ein Zurückschrumpfen der tiefgezogenen Behältnisse nach dem Tiefziehen zu verhindern, wodurch nicht nur die Optik des Verfahrensproduktes verbessert wird, sondern gleichzeitig auch das Austreten der in die Aufnahmekammern gefüllten Mittel über den Rand der Aufnahmekammer, beispielsweise in die Siegelbereiche der Kammer, vermieden wird. Probleme bei der Versiegelung der befüllten Kammern werden so vermieden.

Bei den Tiefziehverfahren lässt sich zwischen Verfahren, bei denen das Hüllmaterial horizontal in eine Formstation und von dort in horizontaler Weise zum Befüllen und/oder Versiegeln und/oder Vereinzeln geführt wird und Verfahren, bei denen das Hüllmaterial über eine kontinuierlich umlaufende Matrizenformwalze (gegebenenfalls optional mit einer gegenläufig geführten Patrizenformwalze, welche die ausformenden Oberstempel zu den Kavitäten der Matrizenformwalze führen) geführt wird, unterscheiden. Die zuerst genannte Verfahrensvariante des Flachbettprozesses ist dabei sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich zu betreiben, die Verfahrensvariante unter Einsatz einer Formwalze erfolgt in der Regel kontinuierlich. Alle genannten Tiefziehverfahren sind zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten Mittel geeignet. Die in den Matrizen befindlichen Aufnahmemulden können „in Reihe“ oder versetzt angeordnet sein.

Die wasserlöslichen Behälter können auch durch Spritzgießen hergestellt werden. Spritzgießen bezeichnet dabei das Umformen einer Formmasse derart, dass die in einem Massezylinder für mehr als einen Spritzgießvorgang enthaltene Masse unter Wärmeeinwirkung plastisch erweicht und unter Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines vorher geschlossenen Werkzeuges einfließt. Das Verfahren wird hauptsächlich bei nichthärtbaren Formmassen angewendet, die im Werkzeug durch Abkühlen erstarren. Der Spritzguss ist ein sehr wirtschaftliches modernes Verfahren zur Herstellung spanlos geformter Gegenstände und eignet sich besonders für die automatisierte Massenfertigung. Im praktischen Betrieb erwärmt man die thermoplastische Formmassen (Pulver, Körner, Würfel, Pasten u. a.) bis zur Verflüssigung (bis 180 °C) und spritzt sie dann unter hohem Druck (bis 140 MPa) in geschlossene, zweiteilige, das heißt aus Gesenk (früher Matrize) und Kern (früher Patrize) bestehende, vorzugsweise wassergekühlte Hohlformen, wo sie abkühlen und erstarren. Einsetzbar sind Kolben- und Schneckenstritzgussmaschinen.

Erfindungsgemäße Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verpackungsmittel um einen wasserlöslichen Behälter mit zwei voneinander getrennten Aufnahmekammern handelt, werden bevorzugt.

Wie bisher ausgeführt eignet sich das erfindungsgemäße Kombinationsprodukt mit besonderem Vorzug als maschinelles Geschirrspülmittel. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem zwei flüssige Reinigungsmittel A und B in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden, wobei die Reinigungsmittel A und B die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- A: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und
- B: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 25 bis 90 Gew.-% Wasser;

und das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist, während das flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist, wobei mindes-

tens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält. Art und Einsatzmenge der zyklischen Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, des phosphorfreien Gerüststoffs und des Enzyms sind vorzugsweise wie zuvor beschrieben.

Werden die Reinigungsmittel A oder B in wasserlöslichen Behältern konfektioniert, so weisen sie abweichend von den weiter oben gemachten Angaben vorzugsweise eine Viskosität von mehr als 10000 mPas, vorzugsweise mehr als 50000 mPas und insbesondere mehr als 100000 mPas auf. Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einem Verpackungsmittel mit zwei voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegen, wobei die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) mindestens einer der Reinigungsmittel A oder B zwischen 5000 und 200000 mPas, vorzugsweise zwischen 10000 und 150000 mPas und insbesondere zwischen 20000 und 100000 mPas beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Dosierung der beiden flüssigen Reinigungsmittel A und B kann beispielsweise in die Dosierkammer in der Tür oder einen zusätzlichen Dosierbehälter im Innenraum der Geschirrspülmaschine oder direkt auf das verschmutzte Geschirr erfolgen. Alternativ können die beiden Reinigungsmittel auch auf eine der Innenwände der Geschirrspülmaschine, beispielsweise die Innenseite der Tür, dosiert werden.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahrens ergeben sich mutatis mutandis aus der bisherigen Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Kombinationsproduktes, auf die zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle verwiesen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf eines Reinigungsprogramms, welches einen Vorspülgang und einen Reinigungsgang umfasst, in diesem Reinigungsgang an zwei aufeinander folgenden Zeitpunkten t1 und t2 zwei flüssige Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

- A: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Lösungsmittel; und
- B: - 10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 25 bis 89,9 Gew.-% Lösungsmittel;

in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert werden, wobei das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist und zum Zeitpunkt t1 eindosiert wird, während das flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist und zum Zeitpunkt t2 eindosiert wird und wobei mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens

eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält. Art und Einsatzmenge der zyklischen Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, des phosphorfreien Gerüststoffs und des Enzyms sind vorzugsweise wie zuvor beschrieben.

Die Durchführung dieses erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens erfolgt im Innenraum einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine. Das Reinigungsprogramm kann bei einer Geschirrspülmaschine in der Regel vor Durchführung des Geschirrspülverfahrens durch den Verbraucher gewählt und festgelegt werden. Das in diesem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren eingesetzte Reinigungsprogramm der Geschirrspülmaschine umfasst dabei mindestens einen Vorspülgang und einen Reinigungsgang. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Reinigungsprogramme, die weitere Reinigungs- oder Spülgänge, beispielsweise einen Klarspülgang umfassen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist also nicht auf solche Reinigungsprogramme beschränkt, die ausschließlich aus einem Vorspülgang und einem Reinigungsgang bestehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorzug Bestandteil eines Reinigungsprogramms, umfassend einen Vorspülgang, einen Reinigungsgang sowie einen Klarspülgang. Die Reinigungsprogramme von automatischen Geschirrspülmaschinen können sich hinsichtlich ihrer Dauer, ihres Wasserverbrauchs und der Temperatur der Reinigungsflotte unterscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Verbindung mit solchen Reinigungsprogrammen eingesetzt, bei denen die Waschflotte im Verlauf des Reinigungsgangs erwärmt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Reinigungsgang, in dessen Verlauf die Reinigungsmittel A und B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert werden dadurch gekennzeichnet, dass in seinem Verlauf die Temperatur der Reinigungsflotte auf Werte oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 40°C und insbesondere oberhalb 50°C ansteigt.

Die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t1 beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 12 und 45°C, vorzugsweise zwischen 15 und 40°C und insbesondere zwischen 20 und 35°C, während die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t2 bevorzugt zwischen 30 und 65°C, vorzugsweise zwischen 35 und 60°C und insbesondere zwischen 40 und 55°C beträgt.

Zum Zeitpunkt der Dosierung der Reinigungsmittel A und B kann die Waschflotte die gleichen oder unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Bevorzugt ist die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t1 von der Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t2 verschieden, wobei die Temperatur zum Zeitpunkt t1 oberhalb oder unterhalb der Temperatur zum Zeitpunkt t2 liegen kann. Besonders vorteilhafte Reinigungsergebnisse konnten in erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden, bei denen die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t1 unterhalb der Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t2 lag. Entsprechende Verfahren werden daher bevorzugt.

Zur Optimierung der Reinigungsleistung in dem erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t2 vorzugsweise mindestens 5°C, bevorzugt mindestens 10°C und insbesondere zwischen 10 und 40°C, ganz besonders jedoch zwischen 10 und 20°C oberhalb der Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t1.

Die Dosierung der beiden flüssigen Reinigungsmittel A und B erfolgt im Verlauf des Reinigungsgangs an zwei aufeinander folgenden Zeitpunkten t1 und t2, wobei das Reinigungsmittel A zum Zeitpunkt t1 und das Reinigungsmittel B zum Zeitpunkt t2 eindosiert wird und der Zeitpunkt t1 zeitlich vor dem Zeitpunkt t2 liegt.

Der Zeitpunkt t1 liegt vorzugsweise innerhalb der ersten zehn Minuten nach Beginn des Reinigungsgangs, bevorzugt innerhalb der ersten acht Minuten nach Beginn des Reinigungsgangs und insbesondere innerhalb der ersten fünf Minuten nach Beginn des Reinigungsgangs.

Die zeitliche Differenz zwischen den Zeitpunkten t1 und t2 beträgt vorzugsweise zwischen 2 und 30 Minuten, bevorzugt zwischen 4 und 25 Minuten und insbesondere zwischen 6 und 20 Minuten.

Zur Optimierung der Reinigungsleistung in dem erfindungsgemäßen Verfahrens ist es weiterhin vorgesehen, die pH-Werte der Reinigungsmittel A und B in engen Grenzen zu halten. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6,5 und 8,5, vorzugsweise zwischen 7 und 8 aufweist, während der pH-Wert (20°C) des Reinigungsmittels B zwischen 9,5 und 13, vorzugsweise zwischen 10 und 12 liegt.

Insbesondere bevorzugt werden Verfahren, bei denen sich der pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels A vom pH-Wert (20°C) des flüssigen Reinigungsmittels B um mindestens zwei Einheiten unterscheidet, da in diesen Verfahren besonders gute Reinigungsergebnisse erzielt werden können.

Die Reinigungsmittel A und B werden vorzugsweise aus einem autarken Dosiergerät in das Innere der Geschirrspülmaschine gefördert. Als „autark“ wird dabei ein Dosiergerät bezeichnet, welches kein integraler Bestandteil der eingesetzten Geschirrspülmaschine ist. Ein solches Dosiergerät verfügt vorzugsweise über einen eigenen Vorratsbehälter für die Reinigungsmittel A und B und über eine eigene Dosiervorrichtung zur Förderung und Dosierung der Reinigungsmittel A und B in den Innenraum der Geschirrspülmaschine. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Dosiergerät weiterhin mit einer eigenständigen Energieversorgung versehen.

Die Reinigungsmittel A und B können jeweils über ein eigenständiges Dosiergerät in das Innere der Geschirrspülmaschine gefördert werden. Bevorzugt ist es jedoch, die Reinigungsmittel A und B in einem gemeinsamen Dosiergerät miteinander zu kombinieren. Die flüssigen Reinigungsmittel A

und B liegen dazu in einer bevorzugten Ausführungsform in einem wasserunlöslichen Zwei- oder Mehrkammervorratsbehälter vor. Die Reinigungsmittel A und B sind in diesem Behälter vorzugsweise räumlich voneinander getrennt und werden aus diesem Behälter in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Durch die Trennung der Reinigungsmittel voneinander werden physikalische und chemische Wechselwirkungen der Reinigungsmittel unterbunden.

Das Volumen der jeweiligen Kammern des Vorratsbehälters ist vorzugsweise ausreichend für die Aufnahme von mindestens fünf, vorzugsweise mindestens zehn und besonders bevorzugt mindestens 20 Dosiereinheiten eines Reinigungsmittels A bzw. B. Da die Dosiermenge der Reinigungsmittel A und B im Verlauf eines Reinigungsverfahrens vorzugsweise zwischen 5 und 50 ml, bevorzugt zwischen 10 und 40 ml und insbesondere zwischen 10 und 30 ml beträgt, beträgt das bevorzugte Volumen der Vorratskammer für das Reinigungsmittel A bzw. für das Reinigungsmittel B mindestens 25 ml, bevorzugt mindestens 50 und insbesondere mindestens 100 ml. Bevorzugt werden Dosiergeräte, die je eine Kammer für die Reinigungsmittel A und B aufweisen, wobei das Volumen jeder dieser Kammern zwischen 50 und 1000 ml, bevorzugt zwischen 100 und 800 ml und insbesondere zwischen 200 und 600 ml beträgt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Reinigungsleistung in dem erfindungsgemäßen Verfahren neben den zuvor genannten Parametern weiterhin auch durch die Dosierrate des Dosiergeräts beeinflusst werden kann. Die Dosierrate des Dosiergeräts beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 40 ml pro Minute, bevorzugt zwischen 2 und 30 ml pro Minute und insbesondere zwischen 4 und 20 ml pro Minute.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Belagsinhibierung

Es wurde die Belagsinhibierung eines phosphatfreien flüssigen Geschirrspülmittels, das neben üblichen Bestandteilen GLDA und Citrat enthält und dem Cyclopentan-Tetracarboxylat (0,5 Gramm pro Spülzyklus) zugegeben wurde, getestet. Zum Vergleich wurde die Belagsinhibierung des gleichen Geschirrspülmittels ohne Zugabe der zyklischen Verbindung überprüft. Die Dosierung des Geschirrspülmittels erfolgte über die Dosiervorrichtung der Geschirrspülmaschine. Das Geschirrspülverfahren wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G1355 SC (Programm: 50°C Leicht Turbo, Wasserhärte 21°dH) durchgeführt.

Es wurden insgesamt 30 Spülzyklen hintereinander durchgeführt und die Belagsinhibierung nach Beendigung des letzten Spülzyklus bestimmt. Die Spülmaschine enthielt folgende Beladung:
 3 Willybecher 0,2l, 3 Whiskybecher, 3 schwarze Frühstücks-Teller, 3 Glasteller schwarz, 3 blaue Mepal Melaminteller, 3 blaue PP- Teller, 3 blaue SAN- Dessert-Teller, 3 Edelmessner von WMF,
 3 Edelmessner von BSF, 2 glänzende Kaffeetafeltablets, 2 Edelmessner Butterdosier.

Vor Beginn des Spülzyklus wurden jeweils 50 Gramm Standardschmutz zugegeben. Die Auswertung erfolgte visuell in einem schwarzen Kasten auf einer Skala von 1 bis 10 (je höher der Wert, desto besser die Belagsinhibierung).

Die Belagsinhibierungsergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt:

Produkt	Glas	Glasplatte schwarz	Plastik (Melamin/SAN)	Messner (rostfreier Stahl)
phosphatfreies Mittel	3,0	3,0	5 / 4	3,7
phosphatfreies Mittel + 0,1 g/job CP-TCA	3,7	4,7	6,7 / 6,3	5,7

Man erkennt einen deutlichen Effekt des Cyclopentan-Tetracarboxylats (CP-TCA) auf den in der Tabelle dargestellten Geschirrtellen. Auf den restlichen Geschirrtellen ist die Leistung vergleichbar mit dem P-freien Mittel alleine.

Patentansprüche:

1. Flüssiges Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan, besonders bevorzugt Cyclopentan, umfassend mindestens drei, vorzugsweise vier oder fünf, Carboxylat-Gruppen und vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten ist.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorfreie Gerüststoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citrat, (Hydrogen-)Carbonat, MGDA, GLDA, ASDA, HEIDA, IDS und EDDS und Mischungen davon und vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, enthalten ist.
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 12 Gew.-% Citrat sowie 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, vor allem 10 bis 30 Gew.-% eines weiteren phosphorfreien Gerüststoffs ausgewählt aus MGDA, GLDA, ASDA, HEIDA, IDS und EDDS, insbesondere GLDA, enthält.
5. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Cyclopentantetracarboxylat in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, Citrat in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, sowie GLDA in einer Menge von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, enthält.
6. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, vor allem weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kein Phosphat enthält.
7. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% und vor allem von 0,5 bis 8 Gew.-% Phosphonat(e) enthält.

8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, vor allem weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt keine phosphorhaltige Gerüststoffe enthält.
9. Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte flüssige Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung
- A: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e);
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und
 - B: - 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 25 bis 90 Gew.-% Wasser;
- wobei das flüssige Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 aufweist und das flüssige Reinigungsmittel B einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 14 aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen und mindestens eines der Reinigungsmittel A und B mindestens einen phosphorfreien Gerüststoff enthält.
10. Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf des Geschirrspülverfahrens ein flüssiges Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder zwei flüssige Reinigungsmittel A und B eines Kombinationsprodukts gemäß Anspruch 9 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/20 C11D3/33
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 470 400 A (BENCKISER GMBH JOH A) 14 April 1977 (1977-04-14) example 7	1-3,6,8
X	US 4 092 348 A (CRUTCHFIELD MARVIN M ET AL) 30 May 1978 (1978-05-30) column 7, line 54 - column 9, line 2 column 10, line 22 - line 25	1-10
X	US 3 459 670 A (CARTER RICHARD P JR) 5 August 1969 (1969-08-05) example V	1-10
A	GB 1 331 665 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1973 (1973-09-26) tables I,II	1-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 September 2013	Date of mailing of the international search report 07/10/2013
--	--

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/EP2013/061356

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 748 864 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18 December 1996 (1996-12-18) page 3, line 34 - page 4, line 24 -----	1-10
A	DE 10 2007 019457 A1 (BASF SE [DE]) 30 October 2008 (2008-10-30) claims 1-9 -----	1-10
A	EP 0 892 040 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; TEIKOKU CHEMICAL IND CO LTD [JP] NIPPO) 20 January 1999 (1999-01-20) page 6, line 52 - line 54; claims 1-10 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/061356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1470400	A	14-04-1977	AT 333925 B 27-12-1976
			BE 814783 A1 02-09-1974
			CH 589713 A5 15-07-1977
			DE 2323355 A1 21-11-1974
			DK 142791 B 26-01-1981
			FR 2228836 A1 06-12-1974
			GB 1470400 A 14-04-1977
			IT 1003563 B 10-06-1976
			NL 7405763 A 12-11-1974
			SE 390977 B 31-01-1977
US 4092348	A	30-05-1978	NONE
US 3459670	A	05-08-1969	BE 700636 A 28-12-1967
			DE 1617161 A1 18-02-1971
			GB 1147716 A 02-04-1969
			US 3459670 A 05-08-1969
GB 1331665	A	26-09-1973	CA 925397 A1 01-05-1973
			GB 1331665 A 26-09-1973
EP 0748864	A1	18-12-1996	AR 002441 A1 11-03-1998
			AU 5751096 A 09-01-1997
			BR 9608925 A 19-10-1999
			CA 2224461 A1 27-12-1996
			CO 4700540 A1 29-12-1998
			DE 69524212 D1 10-01-2002
			DE 69524212 T2 25-07-2002
			EP 0748864 A1 18-12-1996
			ES 2168350 T3 16-06-2002
			JP H11507688 A 06-07-1999
			WO 9641856 A2 27-12-1996
DE 102007019457	A1	30-10-2008	CA 2684069 A1 06-11-2008
			CN 101688156 A 31-03-2010
			DE 102007019457 A1 30-10-2008
			EP 2148917 A1 03-02-2010
			JP 2010525127 A 22-07-2010
			KR 20100017375 A 16-02-2010
			US 2010065090 A1 18-03-2010
			WO 2008132131 A1 06-11-2008
EP 0892040	A2	20-01-1999	DE 69811786 D1 10-04-2003
			DE 69811786 T2 23-10-2003
			EP 0892040 A2 20-01-1999
			US 6103686 A 15-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061356

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/20 C11D3/33
 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.
X	GB 1 470 400 A (BENCKISER GMBH JOH A) 14. April 1977 (1977-04-14) Beispiel 7	1-3,6,8
X	US 4 092 348 A (CRUTCHFIELD MARVIN M ET AL) 30. Mai 1978 (1978-05-30) Spalte 7, Zeile 54 - Spalte 9, Zeile 2 Spalte 10, Zeile 22 - Zeile 25	1-10
X	US 3 459 670 A (CARTER RICHARD P JR) 5. August 1969 (1969-08-05) Beispiel V	1-10
A	GB 1 331 665 A (PROCTER & GAMBLE) 26. September 1973 (1973-09-26) Tabellen I,II	1-10
	----- -/--	

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. September 2013	07/10/2013

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	EP 0 748 864 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 24 -----	1-10
A	DE 10 2007 019457 A1 (BASF SE [DE]) 30. Oktober 2008 (2008-10-30) Ansprüche 1-9 -----	1-10
A	EP 0 892 040 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; TEIKOKU CHEMICAL IND CO LTD [JP] NIPPO) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Seite 6, Zeile 52 - Zeile 54; Ansprüche 1-10 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061356

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1470400	A	14-04-1977	AT 333925 B 27-12-1976
			BE 814783 A1 02-09-1974
			CH 589713 A5 15-07-1977
			DE 2323355 A1 21-11-1974
			DK 142791 B 26-01-1981
			FR 2228836 A1 06-12-1974
			GB 1470400 A 14-04-1977
			IT 1003563 B 10-06-1976
			NL 7405763 A 12-11-1974
			SE 390977 B 31-01-1977
US 4092348	A	30-05-1978	KEINE
US 3459670	A	05-08-1969	BE 700636 A 28-12-1967
			DE 1617161 A1 18-02-1971
			GB 1147716 A 02-04-1969
			US 3459670 A 05-08-1969
GB 1331665	A	26-09-1973	CA 925397 A1 01-05-1973
			GB 1331665 A 26-09-1973
EP 0748864	A1	18-12-1996	AR 002441 A1 11-03-1998
			AU 5751096 A 09-01-1997
			BR 9608925 A 19-10-1999
			CA 2224461 A1 27-12-1996
			CO 4700540 A1 29-12-1998
			DE 69524212 D1 10-01-2002
			DE 69524212 T2 25-07-2002
			EP 0748864 A1 18-12-1996
			ES 2168350 T3 16-06-2002
			JP H11507688 A 06-07-1999
			WO 9641856 A2 27-12-1996
DE 102007019457	A1	30-10-2008	CA 2684069 A1 06-11-2008
			CN 101688156 A 31-03-2010
			DE 102007019457 A1 30-10-2008
			EP 2148917 A1 03-02-2010
			JP 2010525127 A 22-07-2010
			KR 20100017375 A 16-02-2010
			US 2010065090 A1 18-03-2010
			WO 2008132131 A1 06-11-2008
EP 0892040	A2	20-01-1999	DE 69811786 D1 10-04-2003
			DE 69811786 T2 23-10-2003
			EP 0892040 A2 20-01-1999
			US 6103686 A 15-08-2000