

(19)



(11)

EP 4 008 764 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.06.2022 Patentblatt 2022/23

(21) Anmeldenummer: **21211362.5**

(22) Anmeldetag: **30.11.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/10 ^(2006.01) **C11D 3/39** ^(2006.01)
C11D 3/395 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/10; C11D 3/39; C11D 3/3905;
C11D 3/3942; C11D 3/395; C11D 3/3951;
C11D 11/0023; C11D 17/0091

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

(30) Priorität: **01.12.2020 DE 102020131794**

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

(72) Erfinder:
• **WEBER, Thomas**
35096 Weimar (Lahn) (DE)

- **OTTOW, Claudia**
40878 Ratingen (DE)
- **MENKE, Silke**
42781 Haan (DE)
- **SZEMAIT, Melanie**
47167 Duisburg (DE)
- **KREIS, Michael**
51377 Leverkusen (DE)
- **PAULUS, Rainer**
40721 Hilden (DE)
- **PAULUS, Thomas**
40597 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: **Viering, Jentschura & Partner mbB**
Patent- und Rechtsanwälte
Hamborner Straße 53
40472 Düsseldorf (DE)

(54) **VERBESSERTER REINIGUNG DURCH HYDROGENCARBONAT IM MASCHINELLEN GESCHIRRSPÜLMITTEL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel umfassend mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Builder und mindestens ein Hydrogencarbonat, sowie die Verwendung von Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Reinigungsleistung ei-

nes maschinellen Geschirrspülmittels, welches mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen Builder enthält, und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels.

EP 4 008 764 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel umfassend mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Builder und mindestens ein Hydrogencarbonat, sowie die Verwendung von Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels welches mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen Builder enthält, und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels.

[0002] Das wichtigste Kriterium beim maschinellen Geschirrspülen ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche in Form von Lebensmittelresten in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden. Insofern besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit gesteigerter Reinigungsleistung. Zusätzlich ist ein genereller Trend aus Umweltschutzgründen beim maschinellen Geschirrspülen auf Phosphate zu verzichten zu beobachten. Es stellt sich somit das Problem, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, ohne dass die Reinigungsleistung beeinträchtigt wird.

[0003] Bleichbare Anschmutzungen, insbesondere Teeanschmutzungen, stellen jedoch hartnäckige Anschmutzungen dar, die oftmals nicht zufrieden stellend entfernt werden. Moderne Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, genügen im Hinblick auf die Beseitigung von derartigen Anschmutzungen oft nicht den gestellten Anforderungen. Es besteht daher weiterhin Bedarf an Geschirrspülmitteln und hierunter insbesondere an maschinellen Geschirrspülmitteln, ganz besonderes an phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmitteln, die bleichbare Anschmutzungen zuverlässig entfernen.

[0004] Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass durch den Zusatz bereits geringer Mengen Hydrogencarbonat in Bleiche- und Builder-haltigen Geschirrspülmitteln eine allgemein verbesserte Reinigungsleistung, insbesondere von Tee-basierten Anschmutzungen erreicht werden kann.

[0005] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein maschinelles Geschirrspülmittel umfassend

- a) mindestens ein Bleichmittel sowie optional mindestens einen Bleichaktivator und/oder mindestens einen Bleichkatalysator;
- b) mindestens einen Builder und
- c) mindestens ein Hydrogencarbonat.

[0006] In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zum maschinellen Reinigen von Geschirr.

[0007] In noch einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung angewendet wird.

[0008] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von mindestens einem Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Bleiche- und Builder-haltigen Geschirrspülmittels, insbesondere an Tee-basierten Anschmutzungen. Speziell richtet sich die Erfindung auch auf die Verwendung von Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Bleiche-Leistung eines Bleiche- und Builder-haltigen Geschirrspülmittels, insbesondere an Tee-basierten Anschmutzungen, sowie die Verwendung von Hydrogencarbonat in Bleiche- und Builder-haltigen Geschirrspülmitteln zur Verbesserung von deren der Reinigungsleistung, insbesondere an Tee-basierten Anschmutzungen.

[0009] Unter einem Geschirrspülmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Waschen oder Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, eignen. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten detailliert beschrieben.

[0010] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0011] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

[0012] "Ungefähr" oder "ca.", wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet bezieht sich auf den Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$.

[0013] "Verbesserung der Reinigungsleistung" bzw. "Verbesserung der Bleiche-Leistung", wie hierin verwendet, bezieht sich auf eine Verbesserung der jeweiligen Leistung, beispielsweise evaluiert wie hierin beschrieben, gegenüber

einem Mittel was den fraglichen Bestandteil, d.h. vorliegend Hydrogencarbonat, nicht enthält, aber sonst identisch ist.

[0014] Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der R_{OELE}Nschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0016] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0017] Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, so genannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise Polymeric Ethers, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise Surfactants - Cleansing Agents, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

[0018] Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

[0019] "Festförmig", wie hierin verwendet, bezeichnet im Kontext der vorliegenden Erfindung eine Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Kompakt-Zusammensetzung.

[0020] "Flüssig", wie im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet, bezeichnet alle fließfähigen Zusammensetzungen (bei 20 °C, 1,013 bar), einschließlich Gelen und Pasten-artigen Zusammensetzungen, sowie des Weiteren Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, die eine Fließgrenze aufweisen.

[0021] "Phosphatfrei" und "phosphonatfrei", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphaten bzw. Phosphonaten ist, d.h. insbesondere Phosphate bzw. Phosphonate in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zusammensetzung, enthält.

[0022] Ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel umfasst a) mindestens ein Bleichmittel sowie optional mindestens einen Bleichaktivator und/oder mindestens einen Bleichkatalysator; b) mindestens einen Builder und c) mindestens ein Hydrogencarbonat.

[0023] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichmittel sind wasch- oder reinigungsaktive Substanzen. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das Bleichmittel mindestens eine Aktivsauerstoffquelle. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0024] In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei dem mindestens einen Bleichmittel um ein Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Percarbonate. In verschiedenen solchen Ausführungsformen ist das mindestens eine Bleichmittel Natriumpercarbonat.

[0025] Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel. Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor- oder Brom-freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0026] Vorzugsweise ist das Bleichmittel in einer Menge von 1-35 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 2-30 Gew.-%, 3,5-25 Gew.-%, von 4-20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels. Bevorzugte Geschirrspülmittel

sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

[0027] In verschiedenen Ausführungsformen enthält ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel neben dem mindestens einen Bleichmittel weiterhin mindestens einen Bleichkatalysator und/oder mindestens einen Bleichaktivator.

[0028] Entsprechend enthält ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel in manchen Ausführungsformen mindestens einen Bleichkatalysator. In einigen Ausführungsformen handelt es sich dabei um einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe. Geeignete bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe sind 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. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (mit $\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

[0029] In verschiedenen Ausführungsformen ist der mindestens eine Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0030] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0031] In verschiedenen Ausführungsformen ist der Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN), und/oder die Wasserstoffperoxidquelle ist Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat oder Natriumperboratmonohydrat oder eine Kombination hiervon. Ganz besonders bevorzugt ist der Bleichkatalysator ein Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), insbesondere $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) oder eine Mischung davon, und die Wasserstoffperoxidquelle ist Natriumpercarbonat. In den genannten Kombinationen liegen der Bleichkatalysator und die Wasserstoffperoxidquelle vorzugsweise in den vorstehend jeweils genannten Mengen vor.

[0032] Darüber hinaus ist in einigen Ausführungsformen entsprechend vorgesehen, dass ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel mindestens einen Bleichaktivator enthält.

[0033] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleich-aktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Tri-azinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist TAED. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0034] Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0, 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt.

[0035] In verschiedenen Ausführungsformen enthält ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel mindestens ein Bleich-mittel, wie voranstehend definiert, mindestens einen Bleichkatalysator, wie voranstehend definiert, und mindestens einen Bleichaktivator, wie voranstehend definiert, vorzugsweise jeweils in den voranstehend angegebenen Mengen.

[0036] Als weiteren Bestandteil enthält ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel mindestens einen Builder. Als Gerüststoffe (Builder), die in dem Geschirrspülmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, organische Di- und Polycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren bzw. deren Salze,

und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Mischungen dieser Stoffe sind natürlich ebenfalls einsetzbar. Vorzugsweise sind die Mittel phosphatfrei.

[0037] Es können beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, 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. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0038] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten typischerweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

[0039] 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. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

[0040] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 35 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

[0041] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- oder Geschirrspülmittel-Industrie die größte Bedeutung. Es ist allerdings bevorzugt, dass die Mittel keine Phosphate enthalten, d.h. phosphat-frei sind.

[0042] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0043] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) und entsprechende Mischsalze (Natriumkaliumtripolyphosphate). Vorzugsweise sind die Mittel aber phosphatfrei.

[0044] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen im maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0045] Die Geschirrspülmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere auch Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, enthalten. Phosphonate fallen im Sinne dieser Erfindung nicht unter die Phosphate, d.h. auch als phosphonat-frei bezeichnete Mittel können derartige Phosphonate enthalten.

[0046] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls

besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln, werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders

bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0047] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis

30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

[0048] Als organische Gerüststoffe sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie die bereits oben als Gerüststoffe genannten Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0049] 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, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu

nennen.

[0050] Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleistung der hierin beschriebenen Mittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält.

[0051] Eine weitere bedeutende Klasse der phosphatfreien Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze dar. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure oder ihre Salze (EDDS). Der Gehalt an diesen Aminocarbonsäuren bzw. ihren Salzen kann beispielsweise zwischen 0,1 und 30 Gew.-% bevorzugt zwischen 1 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 20 Gew.-% ausmachen. Aminocarbonsäuren und ihre Salze können zusammen mit den vorgenannten Gerüststoffen, insbesondere auch mit den phosphatfreien Gerüststoffen eingesetzt werden.

[0052] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden. In verschiedenen Ausführungsformen ist der mindestens eine Builder ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chelatoren für Ca- und/oder Mg-Ionen.

[0053] In weiteren Ausführungsformen ist der mindestens eine Builder in einer Menge von ungefähr 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere > 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten.

[0054] In einigen Ausführungsformen ist der mindestens eine Builder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citrat, Soda, Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Citrat und Soda und/oder MGDA.

[0055] Bei dem mindestens einen erfindungsgemäß eingesetzten Hydrogencarbonat kann es sich um beliebige im Stand der Technik bekannte Hydrogencarbonate handeln. In verschiedenen Ausführungsformen ist jedoch bevorzugt, dass das mindestens eine Hydrogencarbonat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrogencarbonaten der Alkalimetalle, Hydrogencarbonaten der Erdalkalimetalle und Ammoniumhydrogencarbonat. In verschiedenen Ausführungsformen sind Alkalimetallhydrogencarbonate bevorzugt. Selbstverständlich ist es ebenso möglich und vorgesehen, dass Mischungen der vorgenannten eingesetzt werden können. In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine Hydrogencarbonat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydrogencarbonat, Calciumhydrogencarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat. Ebenfalls möglich sind Mischungen der vorgenannten. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Hydrogencarbonat um Natriumhydrogencarbonat.

[0056] In einigen Ausführungsformen beträgt die Menge des mindestens einen Hydrogencarbonats in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ungefähr 0,1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise ungefähr 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 oder 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0057] Die Hydrogencarbonate werden erfindungsgemäß eingesetzt, um die Reinigungsleistung des Mittels, insbesondere an bleichbaren Anschmutzungen, zu verbessern. Überraschenderweise haben die Erfinder nämlich herausgefunden, dass der Zusatz von Hydrogencarbonat die Reinigungs- und hierbei insbesondere die Bleiche-Leistung gegenüber Mitteln, die kein solche Hydrogencarbonat enthalten, steigert. Die entsprechende Verwendung der Hydrogencarbonate ist daher ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

[0058] In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel um ein mehrphasiges Geschirrspülmittel, mit anderen Worten um ein Geschirrspülmittel enthaltend mindestens zwei Phasen.

[0059] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine erste Phase eindeutig von der wenigstens einen zweiten Phase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Mittel mehr als eine erste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr zweite Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Färb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe. Die Phasen sind typischerweise räumlich voneinander getrennt. Das kann in verschiedenen Ausführungsformen derart erfolgen, dass sie, wenn eine oder beide der Phasen flüssige Phasen sind, die flüssige Phase in einem separaten, abgeschlossenen Bereich, beispielsweise der Kammer eines Pouches, von der anderen Phase getrennt vorliegt. Derartige Konfektionsformen sind im Stand der Technik bekannt. Bei festen Mitteln, d.h. Mitteln in denen beide Phasen Feststoffe sind, werden die beiden Phasen ebenfalls räumlich getrennt voneinander konfektioniert, beispielsweise in Form eines Mehrkammer-Pouches, wobei jede der Phasen in einer separaten Kammer vorliegt. Alternativ können die beiden Phasen im Fall von kompaktierten Mitteln, wie beispielsweise Tabs oder Tabletten, insbesondere mehrphasigen Tabs wie sie im Stand der Technik bekannt sind, räumlich direkt benachbart angeordnet sein und zwar in der Art, dass die Phasen separat formuliert sind und sich kontaktieren, aber nicht vermischen können.

[0060] In verschiedenen Ausführungsformen ist es bevorzugt, wenn das mindestens eine Bleichmittel sowie optional der mindestens eine Bleichkatalysator und/oder der mindestens eine Bleichaktivator, besonders bevorzugt ein solches Bleichsystem bestehend aus den vorgenannten Komponenten, in einer einzigen Phase des mehrphasigen Geschirrspülmittels enthalten ist. Eine oder mehrere der einzelnen Komponenten des Bleichsystems, d.h. ein Bleichmittel, ein Bleichkatalysator und/oder ein Bleichaktivator, können allerdings auch in mindestens einer weiteren Phase eines erfindungsgemäßen mehrphasigen Geschirrspülmittels enthalten sein. Erfindungsgemäß Mittel können aber auch mehr als eine solche Bleichephase umfassen.

[0061] In verschiedenen Ausführungsformen, in denen ein erfindungsgemäßes mehrphasiges Geschirrspülmittel mindestens eine Bleichephase, d.h. mindestens eine Phase umfassend mindestens ein Bleichmittel sowie optional mindestens einen Bleichkatalysator und/oder mindestens einen Bleichaktivator, vorzugsweise ein solches Bleichsystem, enthält, ist das mindestens eine Hydrogencarbonat in einer Menge von ungefähr 0,5 bis 10 Gew.-%, beispielsweise ungefähr 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,5, 1,2, 0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 oder 10,0 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,7 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichephase, in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

[0062] In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine Bleichmittel in der mindestens einen Bleichephase eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels in einer Menge von ungefähr 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere ungefähr 7 bis 30 Gew.-%, beispielsweise ungefähr 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichephase.

[0063] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die mindestens eine Bleichephase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, wie voranstehend definiert, mindestens einen Bleichkatalysator in einer Menge von ungefähr 0,005 bis 0,7 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis 0,5 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 0,02 bis 0,03 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichephase.

[0064] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die mindestens eine Bleichephase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, wie voranstehend definiert, mindestens einen Bleichaktivator in einer Menge von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 3 bis 8 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichephase.

[0065] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die mindestens eine Bleichephase, wie voranstehend definiert, mindestens ein Bleichmittel; mindestens einen Bleichkatalysator; mindestens einen Bleichaktivator, jeweils in den vor-

genannten Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichphase; mindestens einen Builder, vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugter ungefähr 20 bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 30 bis 70 Gew.-%, beispielsweise ungefähr 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 oder 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichphase; und mindestens ein Hydrogencarbonat in den vorgenannten Mengen bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichphase.

[0066] In verschiedenen Ausführungsformen macht die mindestens eine Bleichphase, wie voranstehend definiert und beschrieben, ungefähr 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 30 bis 80 Gew.-%, noch bevorzugter ungefähr 35 bis 70 Gew.-%, am meisten bevorzugt ungefähr 40 bis 65 Gew.-% des Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels aus. In verschiedenen weiteren Ausführungsformen hat die mindestens eine Bleichphase einen pH-Wert im Bereich von ungefähr 6 bis 12, vorzugsweise 6,5 bis 11, noch bevorzugter 8 bis 11, insbesondere größer 8,8, vor allem im Bereich 8,5 bis 10. Die vorstehenden pH-Werte beziehen sich dabei auf eine 10 %-ige Verdünnung der Bleichphase in Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 20 °C.

[0067] In bevorzugten Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Inhaltsstoff, d.h. Inhaltsstoffe, die üblicherweise Verwendung finden als Bestandteile von Geschirrspülmitteln, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, Polymeren, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Pigmenten, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

[0068] Die weiteren Inhaltsstoffe können im Falle eines mehrphasigen Geschirrspülmittels, wie hierin definiert, in jeder beliebigen Phase enthalten sein. Ferner können zwei oder mehrere verschiedene Phasen jeweils Inhaltsstoffe des gleichen Typs enthalten; beispielsweise kann ein Tensid in mehr als einer Phase eines mehrphasigen Geschirrspülmittels enthalten sein. Ebenso kann auch ein Builder in mehr als nur einer Phase eines mehrphasigen Geschirrspülmittels enthalten sein. Vorzugsweise werden die Bestandteile einer jeweiligen Phase jedoch so miteinander kombiniert, dass sie sich in ihrer jeweiligen Wirkungsweise nicht behindern. Beispielhafte Ausführungsformen, in denen bestimmte Bestandteile vorzugsweise nicht miteinander in ein und derselben Phase formuliert werden, sind nachfolgend aufgezeigt.

[0069] Die hierin beschriebenen Mittel enthalten vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden.

[0070] 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.

[0071] 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.

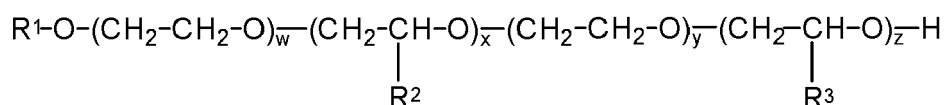
[0072] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0073] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0074] Eine Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0075] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen 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 durch gute Schaumkontrolle aus.

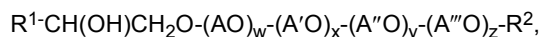
[0076] Besonders bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen 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.

[0077] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0078] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0079] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht. Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0080] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0081] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ 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 ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² 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 R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0082] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³ = H) oder Propylenoxid- (R³ = CH₃) 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.

[0083] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu R¹O[CH₂CH(R³)O]_xCH₂CH(OH)CH₂OR² vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ 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 R¹

und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0084] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-R² erwiesen, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), vorzugsweise für CH₂CH₂ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

[0085] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂₋₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0086] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R² aber Wasserstoff ist und R¹, R³, A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

[0087] Die hierin beschriebenen Mittel, die mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, umfassen, enthalten das Tensid in verschiedenen Ausführungsformen in einer Menge bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels von mindestens 2 Gew.%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.%. Die absolut pro Anwendung eingesetzten Mengen können beispielsweise im Bereich von 0,5-10 g/job, vorzugsweise im Bereich von 1-5 g/job liegen.

[0088] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor.

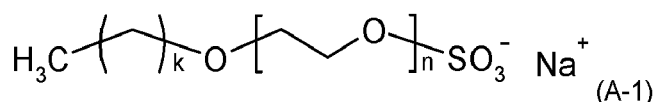
[0089] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0090] Die Geschirrspülmittel enthalten daher in verschiedenen Ausführungsformen mindestens ein Tensid der Formel R⁴-O-(AO)_n-SO₃⁻ X⁺.

[0091] In dieser Formel steht R⁴ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀-C₂₀-Oxalkoholen.

[0092] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½ Zn²⁺, ½ Mg²⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0093] Besonders bevorzugte anionische Tenside werden ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel A-1



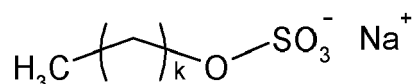
mit k = 11 bis 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C₁₂₋₁₄ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO (k = 11-13, n = 2 in Formel A-1).

[0094] Die Mittel können ferner zusätzlich oder alternativ mindestens ein Tensid der Formel R⁵-A-SO₃⁻ Y⁺ enthalten.

[0095] In dieser Formel steht R⁵ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest und die Gruppierung -A- für -O- oder eine chemische Bindung. In anderen Worten lassen sich durch die vorstehende Formel Sulfat- (A = O) oder Sulfonat- (A = chemische Bindung) -tenside beschreiben. In Abhängigkeit

von der Wahl der Gruppierung A sind bestimmte Reste R^5 bevorzugt. Bei den Sulfattensiden ($A = O$) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^5 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^5 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen. Y steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen Y^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0096] Solche besonders bevorzugten Tenside sind ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten der Formel



mit $k = 11$ bis 19 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na - C_{12-14} Fettalkoholsulfate ($k = 11-13$).

[0097] Bei den Sulfonattensiden ($A =$ chemische Bindung) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest. Auch hier steht X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen. Solche Tenside können ausgewählt sein aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten.

[0098] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

[0099] Erfindungsgemäß Mittel können ferner verschiedene Polymere enthalten.

[0100] Erfindungsgemäß können in verschiedenen Ausführungsformen beispielsweise Homopolymere von α, β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für-H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0101] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist das Homopolymer daher eine Polyacrylsäure.

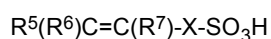
[0102] In den Polymeren können die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Carbonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Polymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0103] Die Molmasse der eingesetzten Homopolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Homopolymere, insbesondere die Polyacrylsäuren, Molmassen M_n von 1000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0104] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Mittel ferner mindestens ein Sulfopolymer. Die in diesem Zusammenhang verwendbaren Polymere sind insbesondere Copolymere, die zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen können, wobei mindestens eine Monomereinheit eine Sulfonsäuregruppe trägt. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

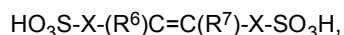
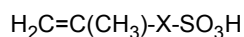
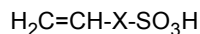
[0105] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug die oben beschriebenen ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Acrylsäure.

[0106] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R⁵ bis R⁷ 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 stehen, 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-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0107] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -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-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0108] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0109] Auch in den Copolymeren können die Säuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfon- und/oder Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Säuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0110] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0111] In verschiedenen Ausführungsformen können die Copolymere neben den oben beschriebenen Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weitere Monomere enthalten, insbesondere ungesättigte Carbonsäureestergruppen-haltige Monomere. In solchen Terpolymeren sind die Carbonsäureestergruppen-haltigen Monomere beispielsweise solche der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOR⁴, in der R¹ bis R³ wie oben definiert sind und R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0112] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäureester sind Alkylester von Monocarbonsäuren wie der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind C₁₋₈ Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylacrylat.

[0113] Die Molmasse der eingesetzten Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen M_n von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

[0114] Die oben beschriebenen Homopolymere und Copolymere können jeweils in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt werden. Absolute Mengen liegen typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0 g/job. Das Massenverhältnis der Polymere zueinander, d.h. Homopolymer zu Copolymer, beträgt dabei in verschiedenen Ausführungsformen 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

[0115] Die Geschirrspülmittel können alternativ oder zusätzlich weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

[0116] 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/Alkylamino-

alkyl(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.

[0117] Weitere 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 Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0118] Einsetzbare 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 Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Estern und Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0119] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die vorgenannten amphoteren, zwitterionischen oder kationischen 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 Cogranelation 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.

[0120] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise 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 maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0121] Erfindungsgemäß bevorzugte Geschirrspülmittel enthalten ein oder mehrere Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% 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.

[0122] Bei einem im Kontext der vorliegenden Erfindung geeigneten Enzym kann es sich um ein beliebiges, im Stand der Technik für die Verwendung in Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, wie hierin definiert, bekanntes oder zukünftig gebräuchliches Enzym handeln.

[0123] Das Enzym kann ein hydrolytisches Enzym oder ein anderes Enzym in einer für die Wirksamkeit des Mittels zweckmäßigen erfindungsgemäßen Konzentration sein.

[0124] Bevorzugt einsetzbar sind alle Enzyme, die in dem erfindungsgemäßen Mittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Lipase, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase, Xyloglucanase, β -Glucosidase, Pektinase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, oder Oxidoreduktase sowie deren Gemische.

[0125] Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Mittelzusammensetzung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig. Ganz besonders bevorzugt liegt ein solcher Synergismus vor zwischen einer Protease und einem weiteren Enzym eines erfindungsgemäßen Mittels, darunter insbesondere zwischen einer Protease und einer Amylase und/oder einer Lipase und/oder einer Mannanase und/oder einer Cellulase und/oder einer Pektinase. Synergistische Effekte können nicht nur zwischen verschiedenen Enzymen, sondern auch zwischen einem oder mehreren Enzymen und weiteren Inhaltsstoffen des erfindungsgemäßen Mittels auftreten.

[0126] Beispiele für Proteasen sind die Subtilisine BPN' aus *Bacillus amyloliquefaciens* und Carlsberg aus *Bacillus*

licheniformis, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von dem Unternehmen Novozymes erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase® bzw. Savinase® von dem Unternehmen Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind z.B. die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von dem Unternehmen Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OXP, Purafect® Prime, Excelase® und Properase® von dem Unternehmen Danisco/Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von dem Unternehmen Advanced Biochemicals Ltd., das unter dem Handelsnamen Wuxi® von dem Unternehmen Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals Ltd., und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von dem Unternehmen Kao Corp. erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*, die offenbart sind in den internationalen Patentanmeldungen WO2008086916 und WO2007131656. Weitere vorteilhaft einsetzbare Proteasen sind offenbart in den Patentanmeldungen WO9102792, WO2008007319, WO9318140, WO0144452, GB1243784, WO9634946, WO2002029024 und WO2003057246. Weitere verwendbare Proteasen sind diejenigen, die in den Mikroorganismen *Stenotrophomonas maltophilia*, insbesondere *Stenotrophomonas maltophilia* K279a, *Bacillus intermedius* sowie *Bacillus sphaericus* natürlicherweise vorhanden sind. Besonders geeignet sind Protease-Varianten auf Basis von *Bacillus lentus* DSM 5483 Protease (BLAP), wie z.B. solche mit der R99E Substitution. Derartige besonders geeignete Proteasen sind beispielsweise in der WO 2016/096714 beschrieben.

[0127] Beispiele für Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens* oder *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar® ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl® ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar® OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc. als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7- 7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ferner sind die amylolytischen Enzyme einsetzbar, die in den internationalen Patentanmeldungen WO2003002711, WO2003054177 und WO2007079938 offenbart sind, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind z.B. die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus® sowie Amplify™ 12L oder Amplify Prime™ 100L, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0128] Beispiele für Cellulasen (Endoglucanasen, EG) ist die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation bzw. deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, bzw. der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind z.B. Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra.

[0129] Bevorzugt einsetzbar sind z.B. Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören z.B. die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen bzw. daraus weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit einem oder mehreren der folgenden Aminosäureaustausche ausgehend von der genannten Lipase in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt T213R und N233R. Lipasen werden z.B. von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase® Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Eine weitere vorteilhaft einsetzbare Lipase ist unter dem Handelsnamen Lipoclean® von dem Unternehmen Novozymes erhältlich. Des Weiteren sind z.B. die Cutinasen einsetzbar die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und

Humicola insolens isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von dem Unternehmen Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], bzw. Lipase CES[®], Lipase AKG[®], *Bacillus sp.* Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von dem Unternehmen Danisco/Genencor sind z.B. die Lipasen bzw. Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von dem Unternehmen Gist-Brocades (inzwischen Danisco/Genencor) vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von dem Unternehmen Meito Sangyo KK unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von dem Unternehmen Danisco/Genencor.

[0130] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, z.B. Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0131] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden Enzyme können z.B. ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* oder *Pseudomonas*, stammen und/oder nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert werden, etwa durch transgene Expressionswirte, z.B. der Gattungen *Escherichia*, *Bacillus* oder durch filamentöse Pilze.

[0132] Es wird betont, dass es sich auch um technische Enzympräparationen des jeweiligen Enzyms handeln kann, d.h. Begleitstoffe vorliegen können. Daher können die Enzyme zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation oder mit weiteren Stabilisatoren, konfektioniert und eingesetzt werden.

[0133] Darüber hinaus können die Enzyme 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.

[0134] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0135] Wie anhand der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Enzym-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Mittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0136] In verschiedenen Ausführungsformen ist / sind das eine / die mehreren in einem Enzym-haltigen erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Enzyme nicht Bestandteil der Bleiche-haltigen Phase. Entsprechend handelt es sich, in bevorzugten Ausführungsformen, bei einem Enzym-haltigen Geschirrspülmittel um ein mehrphasiges Geschirrspülmittel. Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn weder das mindestens eine Bleichmittel noch ein vorteilhaft enthaltener Bleichkatalysator in einer Enzym-haltigen Phase enthalten sind.

[0137] In verschiedenen anderen Ausführungsformen befinden sich das Enzym und das Bleichmittel sowie optional der Bleichkatalysator in ein und derselben Phase.

[0138] Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein erfindungsgemäßes flüssiges Mittel, kann darüber hinaus vorteilhaft einen oder mehrere Enzymstabilisator(en), enthalten. 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 Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren, oder deren Hydrogensulfidaddukte werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0139] 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. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0140] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten in einigen Ausführungsformen als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. 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.

[0141] Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0142] Generell kann der pH-Wert des Geschirrspülmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 12, vorzugsweise 5,5 bis 11, noch bevorzugter 8 bis 11, insbesondere größer 8,3, vor allem im Bereich 8,5 bis 10,5. Die vorstehenden pH-Werte beziehen sich dabei auf eine 10 %-ige Verdünnung des Mittels in Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 20 °C. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid bevorzugt ist. Prinzipiell geeignet sind auch flüchtige Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen.

[0143] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat 2H₂O und Trikaliumcitrat H₂O.

[0144] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0145] Weiterhin können Konservierungsmittel in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder 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 amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbammat, 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.

[0146] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden.

[0147] Generell kann die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel werden bevorzugt in Form mehrphasiger Produkte konfektioniert. Die einzelnen Phasen solcher mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Die Geschirrspülmittel können als Formkörper vorliegen. Um den Zerfall solcher vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, wie voranstehend definiert, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

[0148] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht von ungefähr 5 und 50 g, vorzugsweise ungefähr 11 bis 30 g, noch bevorzugter ungefähr 11 bis 21 g, beispielsweise ungefähr 14 bis 21 g, am meisten bevorzugt ungefähr 18 bis 21 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0149] In verschiedenen Ausführungsformen ist der mindestens eine Builder insbesondere in einer Menge von > 5 g in einer derartig vorportionierten Darreichungsform des erfindungsgemäßen Mittels in diesem enthalten, insbesondere in Ausführungsformen, in denen das Gewicht einer solchen Dosiereinheit im Bereich von ungefähr 11 bis 30 g, noch bevorzugter ungefähr 14 bis 21 g, am meisten bevorzugt ungefähr 18 bis 21 g liegt.

[0150] Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0151] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an Mittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Spülgang benötigt wird.

[0152] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0153] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

[0154] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0155] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäurehaltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren. Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0156] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0157] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0158] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0159] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das, vorzugsweise mehrphasige, Geschirrspülmittel von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt.

[0160] Die wasserlösliche Folie, welche bei der engen Umhüllung bevorzugt eingesetzt wird, umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 100 µm, insbesondere von 12 µm bis 60 µm, besonders bevorzugt von 15 µm bis 50 µm, vor allem von 20 µm bis 40 µm, insbesondere von 22 µm bis 35 µm verwendet wird.

[0161] Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittels umhüllt. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportion ist es wichtig, dass die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt.

[0162] Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, dass die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht enganliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebene Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne dass die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung "verpuffen".

[0163] Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 250 µm und insbesondere 2,5 bis 100 µm, beträgt.

[0164] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Reinigungsmittelinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienvorpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Reinigungsmittelinmalportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienvorpackung ist.

[0165] Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrerer Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird,

[0166] Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumphen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarotstrahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

[0167] Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, bereits beschrieben.

[0168] Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung, mit anderen Worten die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zum Reinigen von Geschirr, insbesondere zum maschinellen Reinigen von Geschirr. Ebenso betrifft die Erfindung ein Verfahren, insbesondere ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem in mindestens einem Schritt des Verfahrens ein Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel sind insbesondere geeignet für kaskadenartige Reinigungsprogramme, in denen eine Kaskade von Verdünnungen/Flottenvolumina, bevorzugt im Bereich von jeweils 3-6 L, des erfindungsgemäßen Mittels mit Wasser, bevorzugt mit Wasser einer Ca/Mg-Härte von max. 21 °dH, in einer Geschirrspülmaschine, beispielsweise einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, erzeugt wird. Geschirrspülmaschinen, welche eine Stellmöglichkeit für Teetassen oder -gläser aufweisen, können besonders vorteilhafte Reinigungseffekte erzielen. Unter Anwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ist weiterhin die Verwendung von nicht-enthärtetem Wasser möglich, beispielsweise von Wasser mit

einer Ca/Mg-Härte von 18 °dH oder mehr, beispielsweise 18,5, 19, 19,5, 20, 20,5, 21, 21,5, 22, 22,5, 23, 23,5, 24, 24,5, oder 25 °dH. In diesen Fällen kann es sich anbieten, das erfindungsgemäße Mittel in Kombination mit herkömmlichen getrennt zu dosierenden Klarspülern und/oder Regeneriersalz zu verwenden. Derartige Produktkombination sind natürlich ebenso bei geringeren Wasserhärten möglich, beispielsweise einer Wasserhärte von weniger als 18 °dH, beispielsweise 17,5, 17, 16,5, 16, 15,5, 15, 14,5, 14, 13,5, 13, 12,5, 12, 11,5, 11, 10,5, 10, 9,5, 9, 8,5, 8, 7,5, 7, 6,5, 6, 5,5, 5, 4,4, 4, 3,5, 3, 2,5, 2, 1,5, 1, oder 0,5.

[0169] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels, welches Bleiche und optional auch einen von dem Hydrogencarbonat unterschiedlichen Builder, vorzugsweise beides, enthält. Die Verbesserung der Reinigungsleistung kann eine Verbesserung der Bleiche-Leistung umfassen oder sein. Die Verwendung kann in einem maschinellen Geschirrspülverfahren erfolgen. Dementsprechend betrifft die Erfindung auch die Verwendung von Hydrogencarbonat in einem bleiche-haltigen (maschinellen) Geschirrspülmittel zur Verbesserung der Bleichewirkung an bleiche-sensitiven Anschmutzungen, insbesondere in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.

[0170] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt. Insbesondere gelten die für die beschriebenen Mittel angegebenen Konzentrationsbereiche und weiteren Inhaltstoffe auch für die Verfahren und Verwendungen gemäß der Erfindung und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Verwendete Rezepturen

[0171]

Tabelle 1

Inhaltsstoffe	Beispiel 1	Beispiel 2 (Vergleich)
Untere Phase (blau)	%	%
Na ₂ CO ₃	18,40	19,33
Natriumcitrat-Dihydrat	15,17	15,17
Na-Percarbonat	10,96	10,96
HEDP-Na ₃	3,98	3,98
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	3,19	3,19
Silicat	2,37	2,37
NaHCO ₃	0,93	0,00
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	0,86	0,86
Mn-TACN	0,02	0,02
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, Farbe, <1% Wasser	6,22	6,22
Summe untere Phase	62,10	62,10
pH untere Phase	10,66	10,91
Obere Phase		
Natriumcitrat-Dihydrat	12,38	12,38
TAED	2,80	2,80
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	2,25	2,25
Silicat	1,35	1,35
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	1,18	1,18
Na ₂ CO ₃	0,74	0,74
aktives Proteaseprotein, z.B. aus Blaze Eivity 125 T	0,15	0,15

EP 4 008 764 A1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoffe	Beispiel 1	Beispiel 2 (Vergleich)
aktives Amylaseprotein, z.B. aus Stainzyme Plus 36 Ecity	0,01	0,01
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, Farbe, <1% Wasser	3,80	3,80
Summe obere Phase	24,67	24,67
Kern		
Silicat	2,66	2,66
HEDP-Na ₃	2,29	2,29
NaCO ₃	3,66	3,66
Na-Citrat 2H ₂ O	1,45	1,45
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	1,18	1,18
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	0,03	0,03
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, Farbe, <1% Wasser	1,89	1,89
Summe Kern	13,16	13,16
PEG-basierter Kleber für Kern	0,08	0,08
Summe (gesamt)	100	100
pH (gesamt)	10,40	10,60

Tabelle 2

Inhaltsstoffe	Beispiel 3	Beispiel 4 (Vergleich)
Untere Phase (blau)		
Na ₂ CO ₃	16,63	17,24
Na-Percarbonat	12,06	12,06
MGDA	10,16	10,16
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, 5,03Farbe, <1% Wasser	8,62	8,62
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	5,03	5,03
HEDP-Na ₃	4,23	4,23
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	3,08	3,08
NaHCO ₃	0,60	0,00
Mn-TACN	0,04	0,04
Summe untere Phase	60,47	60,47
pH untere Phase	10,56	10,61
Obere Phase		
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, Farbe, <1% Wasser	10,02	10,02
Natriumcitrat-Dihydrat	7,34	7,34
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	3,73	3,73
TAED	2,57	2,57

(fortgesetzt)

Inhaltsstoffe	Beispiel 3	Beispiel 4 (Vergleich)
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	1,59	1,59
Silicat	1,27	1,27
aktives Proteaseprotein, z.B. aus Blaze Evely 125 T	0,81	0,81
aktives Amylaseprotein, z.B. aus Stainzyme Plus 36 Evely	0,05	0,05
Summe obere Phase	27,37	27,37
Kern		
NaCO ₃	2,56	2,56
Silicat	2,32	2,32
nicht aktive Füll-, Begleit-, Granulations-, Hilfsstoffe, Parfüm, Farbe, <1% Wasser	1,91	1,91
HEDP-Na ₃	1,39	1,39
MGDA	1,13	1,13
lineares Acrylat oder Acrylat mit Sulfonsäuregruppen z.B. Acusol 588	1,03	1,03
Na-Citrat 2H ₂ O	0,93	0,93
endverkapptes Nio-Tensid z.B. Dehypon GRA	0,17	0,17
Summe Kern	11,44	11,44
PEG-basierter Kleber für Kern	0,71	0,71
Summe (gesamt)	100	100
pH (gesamt)	10,35	10,46

Beispiel 2: Reinigungstest

[0172] Zur Bestimmung der Reinigungsleistung werden Geschirrtteile mit den obigen Produktformulierungen gespült und anschließend visuell abgemustert. Als Kenngrößen werden Reinigungsnoten auf Basis des optischen Erscheinungsbildes des trockenen Spülguts (Porzellan, Gläser, Kunststoffteile und Edelstahl) vergeben. Es wird eine Tablette mit der oben genannten Rezeptur dosiert und pro Spülgang werden 100 g Schmutz dosiert, um eine normal verschmutzte Beladung zu simulieren. Das Reinigungsergebnis wird in einer Miele GSL im "Normal 48 °C"-Programm bestimmt. Wasserhärte: 21 °dH. Die Produkte 1 und 2 wurden jeweils nach 4 Wochen Lagerung bei 50 °C verwendet. Die Produkte 3 und 4 wurden jeweils frisch verwendet. Die Notenskala reicht von 0 (keine Reinigung) bis 10 (perfekte Reinigung).

Tabelle 3

Produkt	Tee (Assam)	Crème Brûlée	Hackfleisch	Eigelb	Spaghetti	Stärke
Beispiel 1	2,0	6,4	6,8	4,7	1,0	5,1
Beispiel 2 (Vergleich)	1,5	6,3	6,9	5,1	1,0	5,5

Tabelle 4

Produkt	Tee (Assam)	Tee (BOP)	Crème Brûlée	Hackfleisch	Eigelb	Spaghetti	Stärke
Beispiel 3	7,0	9,0	9,4	9,9	9,3	5,0	9,9
Beispiel 4 (Vergleich)	6,5	7,7	8,5	9,6	9,2	4,8	10,0

[0173] Es ist klar zu sehen, dass mit den erfindungsgemäßen Produktformulierungen 1 und 3 insbesondere an Tee-

anschmutzungen eine gegenüber den Vergleichsformulierungen überlegende Reinigungsleistung erzielt werden kann.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Hydrogencarbonat zur Verbesserung der Reinigungsleistung, insbesondere der Bleiche-Leistung, eines maschinellen Geschirrspülmittels, welches a) mindestens ein Bleichmittel sowie optional mindestens einen Bleichaktivator und/oder mindestens einen Bleichkatalysator; und b) mindestens einen Builder enthält.
2. Die Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verwendung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren erfolgt.
3. Maschinelles Geschirrspülmittel umfassend
 - a) mindestens ein Bleichmittel sowie optional mindestens einen Bleichaktivator und/oder mindestens einen Bleichkatalysator;
 - b) mindestens einen Builder und
 - c) mindestens ein Hydrogencarbonat, wobei das mindestens eine Hydrogencarbonat in einer Menge von ungefähr 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, in diesem enthalten ist.
4. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Hydrogencarbonat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe bestehend aus Hydrogencarbonaten der Alkalimetalle, Hydrogencarbonaten der Erdalkalimetalle und Ammoniumhydrogencarbonat.
5. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Bleichmittel mindestens eine Aktivsauerstoffquelle umfasst.
6. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Bleichmittel und mindestens ein Bleichkatalysator und/oder mindestens ein Bleichaktivator enthalten ist.
7. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - das Bleichmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Percarbonate; und/oder
 - der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe; und/oder
 - der Bleichaktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus acylierten Alkylendiaminen, acylierten Triazinderivaten, acylierten Glykolurilen, N-Acylimiden, acylierten Phenolsulfonaten, vorzugsweise aus der Gruppe der acylierten Alkylendiaminen.
8. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Builder in einer Menge von ungefähr 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere > 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist.
9. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Builder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citrat, Soda, Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Mischungen davon.
10. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens einen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, Polymeren, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Pigmenten, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
11. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel ein mehrphasiges Geschirrspülmittel ist.
12. Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel ein mehrphasiges Geschirrspülmittel enthaltend mindestens eine Bleichphase ist und das mindestens eine Hy-

drogencarbonat in einer Menge von ungefähr 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,7 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Bleichphase, in dem Mittel enthalten ist.

- 5 **13.** Das maschinelle Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegt, wobei eine Einheitsdosis vorzugsweise ungefähr 5 bis 50 g, bevorzugt ungefähr 11 bis 21 g, noch bevorzugter ungefähr 14 bis 21 g, am meisten bevorzugt ungefähr 18 bis 21 g beträgt.
- 10 **14.** Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 13 angewendet wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 21 1362

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 279 756 A (SAVIO LENORE E [US] ET AL) 18. Januar 1994 (1994-01-18) * Spalte 4, Zeilen 49-58; Ansprüche; Beispiele *	1-14	INV. C11D3/10 C11D3/39 C11D3/395 C11D11/00 C11D17/00
X	DE 198 38 127 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 24. Februar 2000 (2000-02-24) * Ansprüche; Beispiele; Tabellen *	1-14	
X	EP 3 431 575 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 23. Januar 2019 (2019-01-23) * Absätze [0113], [0125] - [0126]; Ansprüche; Beispiele *	1-14	
X	DE 199 07 411 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 24. August 2000 (2000-08-24) * Ansprüche; Beispiele *	3	
A	Catsup & Mustard: "DIY Cleaning: Mixing Bleach & Baking Soda", https://www.catsupandmustard.com/bleach-baking-soda/ , 20. August 2020 (2020-08-20), Seiten 1-7, XP055914697, https://www.catsupandmustard.com/bleach-baking-soda/ Gefunden im Internet: URL: https://web.archive.org/web/20200923134957/https://www.catsupandmustard.com/bleach-baking-soda/ [gefunden am 2022-04-22] * Seite 2, Absatz 2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X,P	WO 2020/247199 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 10. Dezember 2020 (2020-12-10) * Ansprüche; Beispiele; Tabelle 3 *	3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. April 2022	Prüfer Veefkind, Victor
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 21 21 1362

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

22-04-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 5279756 A	18-01-1994	KEINE	
15	DE 19838127 A1	24-02-2000	DE 19838127 A1	24-02-2000
			WO 0011132 A1	02-03-2000
20	EP 3431575 A1	23-01-2019	DE 102017212561 A1	24-01-2019
			EP 3431575 A1	23-01-2019
			ES 2777832 T3	06-08-2020
			PL 3431575 T3	15-06-2020
25	DE 19907411 A1	24-08-2000	AU 2910000 A	04-09-2000
			CA 2298966 A1	20-08-2000
			DE 19907411 A1	24-08-2000
			WO 0049128 A1	24-08-2000
30	WO 2020247199 A1	10-12-2020	CN 113795569 A	14-12-2021
			EP 3980516 A1	13-04-2022
			WO 2020247199 A1	10-12-2020

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| • WO 2008086916 A [0126] | • WO 2002029024 A [0126] |
| • WO 2007131656 A [0126] | • WO 2003057246 A [0126] |
| • WO 9102792 A [0126] | • WO 2016096714 A [0126] |
| • WO 2008007319 A [0126] | • WO 2003002711 A [0127] |
| • WO 9318140 A [0126] | • WO 2003054177 A [0127] |
| • WO 0144452 A [0126] | • WO 2007079938 A [0127] |
| • GB 1243784 A [0126] | • WO 2004031338 A [0167] |
| • WO 9634946 A [0126] | • WO 2003099985 A [0167] |

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- | | |
|--|---|
| • International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1997 [0017] | • International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen. <i>Chemical Classes</i> [0017] |
|--|---|