

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

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
26. Januar 2017 (26.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/013162 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C11D 1/66* (2006.01) *C11D 11/00* (2006.01)  
*C11D 3/33* (2006.01) *C11D 17/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067267

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Juli 2016 (20.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2015 213 938.7 23. Juli 2015 (23.07.2015) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: VOCKENROTH, Inga Kerstin; Benrodestr.  
107, 40597 Düsseldorf (DE). MATULLA, David;  
Hofstraße 164, 40723 Hilden (DE). KURTH, Oliver; Am  
Obernhof 5, 40764 Langenfeld (DE). BLANK, Volker;  
Tempelhofer Str. 98, 51375 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

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

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

Veröffentlicht:

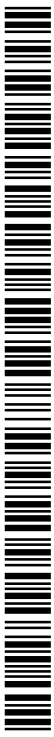
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: USE OF A COMBINATION OF A COMPLEXING AGENT AND A SURFACTANT FOR IMPROVING RINSING  
POWER

(54) Bezeichnung : EINSATZ EINER KOMBINATION AUS KOMPLEXBILDNER UND TENSID ZUR VERBESSERUNG DER  
KLARSPÜLLEISTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a solid, multiphase dishwashing detergent comprising at least two phases and to the use of  
said dishwashing detergent, and to a method for cleaning dishes using said dishwashing detergent. The first phase is a solid,  
compacted phase. The second phase is a melt core, comprising at least one surfactant, in particular a non-ionic surfactant, in an  
amount of from 1 to 90 wt.-% relative to the total weight of the melt core, and at least one complexing agent from the group of the  
aminocarboxylic acids and their salts, in an amount of from 1 to 90 wt.-% relative to the total weight of the melt core.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein festes, mehrphasiges Geschirrspülmittel umfassend mindestens zwei  
Phasen sowie die Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Verwendung  
eines solchen Geschirrspülmittels. Die erste Phase ist eine feste, kompaktierte Phase. Die zweite Phase ist ein Schmelzkern,  
umfassend mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-% bezogen auf das  
Gesamtgewicht des Schmelzkerns, und mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen,  
in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns.



WO 2017/013162 A1

Einsatz einer Kombination aus Komplexbildner und Tensid zur Verbesserung der Klarspüleistung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein festes, mehrphasiges Geschirrspülmittel umfassend mindestens zwei Phasen sowie die Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels.

An maschinell gespültes Geschirr werden häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch sog. „Spotting“ (Tropfen) oder „Filming“ (trüber Film) aufweist.

Kunststoffe sind in Bezug auf die Klarspüleistung besonders kritisch, da sie meist eine unpolare Oberfläche besitzen und eine geringere Wärmekapazität im Vergleich zu Porzellan und Glas aufweisen. Das Ablauf- und Trocknungsverhalten von Wassertropfen ist mangelhaft, was dazu führt, dass Wasserflecken an der Kunststoffoberfläche sichtbar bleiben. Dieser Effekt wird durch hohe Wasserhärten verstärkt und auf eingefärbtem Kunststoffspülgut (z.B. Tupperware®) verstärkt wahrgenommen.

Die Tablettierung von Basis- oder Kerntabletten (Formeln) mit einem hohen Gehalt an MGDA (Methylglycindiessigsäure) gestaltet sich schwierig, da sich der Rohstoff MGDA in hohen Mengen schlecht verpressen lässt und z.B. zu erheblichen Stempelanbackungen und Beschädigungen der Tablettenoberfläche führt.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, dass durch den Zusatz einer Kombination aus unten genannten Komplexbildnern und Tensid zu einem maschinellen Geschirrspülmittel das sogenannte „Spotting“ auf dem Geschirr gegenüber einer herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmittelrezeptur vermindert wird, wodurch das Geschirr (insbesondere Kunststoff) sauberer wird und, gerade auch für den Verbraucher, einen optisch sauberen Eindruck erweckt.

Anstelle des üblichen verpressten Kerns wird ein MGDA-haltiger Schmelzkern eingesetzt, in welchem im Vergleich zu herkömmlichen gepressten Kernen größere Mengen an MGDA und Tensid formuliert werden können. Im Vergleich zu einem verpressten Kern kann über einen Schmelzkern ca. die zweifache Menge MGDA und die ca. zehnfache Menge Tensid eingesetzt werden. Dies ist bei verpressten Kernen nicht möglich, da es bei dieser Menge Tensid und MGDA

zu klebrigen unverpressbaren Pulvern kommen würde. Gegenüber der Standardtablette mit verpressten Kern ist die Zerfallszeit bzw. die Auflösezeit der Gesamtablette mit einem Schmelzkern nicht verzögert, sondern zeigt ein vergleichbares Löseprofil.

In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein Geschirrspülmittel umfassend mindestens eine erste feste, kompaktierte Phase und mindestens eine zweite Phase, wobei die mindestens eine zweite Phase ein Schmelzkern ist, umfassend mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 – 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns, und mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen, in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 – 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns.

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

In einem letzten 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.

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.

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.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel umfasst mindestens zwei Phasen, wobei die erste Phase fest und kompaktiert ist und die zweite Phase eine Schmelze ist. Als „Schmelze“ wird dabei eine unter Einwirkung erhöhter Temperaturen (z.B. > 50 °C) verflüssigte Zusammensetzung bezeichnet, die bei Erkalten auf Raumtemperatur wieder erstarrt und eine feste Form ausbildet.

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 Wasch- oder Reinigungsmittel 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 Farb- 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.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel umfasst mindestens zwei unterschiedliche Phasen. Sowohl die mindestens eine erste Phase als auch die mindestens eine zweite Phase werden nachfolgend beschrieben. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mehr als zwei Phasen aufweist, entspricht jede weitere Phase jeweils entweder der mindestens einen ersten Phase, wie hierin definiert, oder der mindestens einen zweiten Phase, wie hierin definiert. Dabei können sich die Zusammensetzungen der jeweils einander entsprechenden Phasen in dem Maße unterscheiden, wie es die nachfolgend aufgeführten jeweiligen Definitionen sowohl der mindestens einen ersten Phase als auch der mindestens einen zweiten Phase erlauben. So kann es sich beispielsweise um ein dreiphasiges Geschirrspülmittel handeln, das zwei Phasen entsprechend der ersten Phase, wie hierin definiert, und eine Phase entsprechend der zweiten Phase, wie hierin definiert, aufweist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der mindestens einen zweiten Phase des Geschirrspülmittels um einen Schmelzkern, der mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 – 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns, und mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%,

vorzugsweise 30 – 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns umfasst. Die zweite Phase wird dementsprechend im Folgenden auch als „Schmelzkern“ oder „Schmelzkernphase“ bezeichnet.

Als nichtionische Tenside können in dieser mindestens einen Schmelzkernphase alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden allerdings nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole verwendet. Eine Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden als Bestandteil der Schmelzkernphase eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester.

Bevorzugt werden in diesem Zusammenhang insbesondere solche nichtionischen Tenside, bei denen es sich um endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierte) Niotenside gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xR^2$  handelt, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und wobei  $x$  für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht. Ganz besonders bevorzugt sind endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate, in denen  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{12-20}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{16-18}$  Alkylrest, und/oder  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{4-22}$  Alkylrest, vorzugsweise einen  $C_{4-14}$  Alkylrest, noch bevorzugter einen  $C_{6-12}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{8-10}$  Alkylrest steht.

In bevorzugten Ausführungsformen werden die oben beschriebenen endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Schmelzkernphase in Mengen von 5-60 Gew.-%, vorzugsweise 10-40 Gew.-%, bezogen auf die Schmelzkernphase eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform werden die vorstehend beschriebenen endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Schmelzkernphase mit einem weiteren Tensid aus der Gruppe der nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CR^3HO]_xH$  kombiniert, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, jedes  $R^3$  unabhängig für H,  $CH_3$  oder  $CH_2-CH_3$ , vorzugsweise für H oder  $CH_3$  steht, und  $x$  für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht. Ganz besonders bevorzugt sind Fettalkoholethoxylate oder Fettalkoholethoxy-propoxylate, in

denen R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten C<sub>12-20</sub> Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C<sub>16-18</sub> Alkylrest steht.

In bevorzugten Ausführungsformen werden die oben beschriebenen nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Schmelzkernphase in Mengen von 5-50 Gew.-%, vorzugsweise 10-30 Gew.-%, bezogen auf die Schmelzkernphase eingesetzt.

Generell haben die in der Tensidschmelz-Phase eingesetzten nichtionische Tenside einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, vorzugsweise zwischen 25 und 50°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

Gemäß einer Ausführungsform ist der Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns, in der Schmelzkernphase enthalten.

Bei den in der mindestens einen zweiten Phase enthaltenen Komplexbidnern aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen kann es sich, beispielsweise, um Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze, Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure oder ihre Salze (EDDS) handeln. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Komplexbildner um Methylglycindiessigsäure.

Zusätzlich zu den genannten Tensiden und dem Komplexbildner kann die Schmelzkernphase noch weitere Inhaltsstoffe enthalten. Vorzugsweise schließen derartige Inhaltsstoffe beispielsweise Polyethylenglykol (PEG) ein. PEG kann beispielsweise in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25-35 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Schmelzkernphase enthalten sein. Weitere Polymere, insbesondere Polycarboxylate, können ebenfalls bevorzugt in der Schmelzkernphase enthalten sein.

Bei der mindestens einen ersten Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels handelt es sich um eine feste, kompaktierte Phase, typischerweise eine gepresste Pulverphase. Diese mindestens eine erste Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels enthält üblicherweise mindestens ein Tensid, vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Geeignete Tenside werden nachfolgend beschrieben.

Als nichtionische Tenside der ersten Phase eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, 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.

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

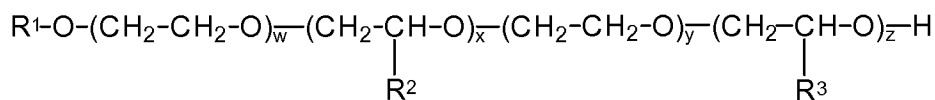
Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

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

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 propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

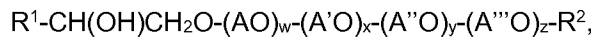
Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich durch gute Schaumkontrolle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

Geeignete 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 R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen. Davon sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C<sub>9-15</sub>-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.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> 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 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, neben einem Rest R<sup>1</sup>, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R<sup>2</sup> mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>7</sub> bis C<sub>13</sub>, x für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R<sup>2</sup> für C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub> steht.

Weiterhin bevorzugt sind Tenside der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C<sub>2-26</sub> Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C<sub>8-10</sub> Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vorzugsweise jedoch

für  $-\text{CH}_3$  steht, und  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit  $\text{R}^3 = -\text{CH}_3$  und Werten für  $x$  von 15 bis 32 und  $y$  von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

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

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

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

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

- $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $\text{C}_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ , vorzugsweise für  $CH_2CH_2$  steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 15 bis 50 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO)<sub>10-80</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $C_{8-12}$  Fettalkohol-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether und die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO)<sub>40-80</sub>-2-hydroxyalkylether.

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  $R^2$  aber Wasserstoff ist und  $R^1$ ,  $R^3$ , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

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

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

Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel, die in der mindestens einen ersten Phase mindestens ein Tensid, vorzugsweise 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.

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

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest sind.

Ganz allgemein kann auch die erste Phase die oben im Zusammenhang mit der zweiten Phase beschriebenen Tenside, insbesondere die beschriebenen optional endgruppenverkappten Fettalkoholethoxylate enthalten.

Die erste Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels kann darüber hinaus auch Tenside aus der Gruppe der anionischen, kationischen und amphoteren Tenside enthalten.

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, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

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

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.

Darüber hinaus kann das Geschirrspülmittel in der mindestens einen ersten Phase weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Geschirrspülmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Geschirrspülmittel in verschiedenen Ausführungsformen mindestens einen oder vorzugsweise mehrere Stoffe aus der Gruppe der Builder, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren,

Bleichkatalysatoren, Enzyme, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmittel, Konservierungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe und Parfümträger.

Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salzen organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, kann von Vorteil sein.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA)) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

Bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet.

In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%,

insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere 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), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

Weitere besonders bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere

Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  enthalten, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

In bestimmten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

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

Die mindestens eine erste Phase der hierin beschriebenen Geschirrspülmittel kann ferner verschiedene Polymere enthalten.

Erfindungsgemäß können in verschiedenen Ausführungsformen beispielsweise Homopolymere von  $\alpha,\beta$  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.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -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.

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.

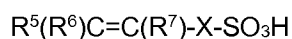
Die Molmasse der eingesetzten Homopolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Homopolymere, insbesondere die Polyacrylsäuren, Molmassen  $M_n$  von 1000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1500 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

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.

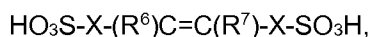
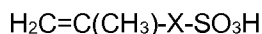
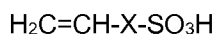
Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug die oben beschriebenen ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Acrylsäure.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

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-Sulfo-propylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

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.

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.

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  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$ , in der  $R^1$  bis  $R^3$  wie oben definiert sind und  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäureester sind Alkylester von Monocarbonsäuren wie der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind  $C_{1-8}$  Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylacrylat.

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.

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.

Die Geschirrspülmittel können alternativ oder zusätzlich weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven amphoteren, zwitterionischen

oder kationischen Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

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

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.

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 Amidien, 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.

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 Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel in der ersten Phase vorzugsweise 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  $1 \times 10^{-6}$  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.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilinasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

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

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausch D96L, T213R und N233R.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und  $\beta$ -Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen)

eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

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

Alternativ können die Enzyme für die erste und/oder zweite Phase verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien- undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

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

Das Geschirrspülmittel kann darüber hinaus einen oder mehrere Enzymstabilisator(en), enthalten. Beispiele geeigneter Enzymstabilisatoren umfassen borhaltige Verbindungen wie Borsäure oder Boronsäuren, sowie deren Salze und Ester, Polyole, wie beispielsweise Glycerin oder 1,2-Ethylenglycol, Zucker, Zuckeralkohole, Milchsäure oder Antioxidantien.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform 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.

Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmittel 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 Reinigungsmittels.

Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Zinksalzen können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

Die mindestens eine erste Phase des Geschirrspülmittels kann des Weiteren ein Bleichmittel enthalten, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der ersten Phase enthalten.

Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise

Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die 0- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-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 OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

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 11, vorzugsweise 6 bis 10,5, noch bevorzugter 7 bis 10,5, insbesondere größer 7, vor allem im Bereich 8,5 bis 10,5. 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. Besonders bevorzugt ist allerdings flüchtiges 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.

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:2H<sub>2</sub>O und Trikaliumcitrat:H<sub>2</sub>O.

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.

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, Benzamide, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, 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.

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.

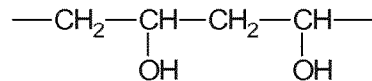
Wie vorangehend beschrieben, besteht das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel aus mindestens zwei Phasen, wobei die erste Phase fest und kompaktiert ist und die zweite Phase aus einem Schmelzkern besteht. Zur Herstellung eines solchen Geschirrspülmittels wird zunächst die erste Phase nach im Stand der Technik bekannten Verfahren in Form einer gepressten Pulverphase hergestellt. Vorzugsweise weist die erste Phase nach Anfertigung eine Mulde oder ähnliches auf, in die die zweite Phase als Schmelze eingebracht werden kann. Dazu werden die Komponenten der Schmelzphase bei Temperaturen vermischt, bei denen die Komponenten der Schmelzphase zum größten Teil, vorzugsweise vollständig, verflüssigt vorliegen, beispielsweise bei Temperaturen über 50 °C. Die Schmelztemperatur dieser Schmelze richtet sich dabei nach den Schmelzpunkten der jeweiligen verwendeten Komponenten. Anschließend wird die flüssige Schmelze heiß in die dafür vorgesehene Mulde der ersten festen Phase des Geschirrspülmittels gegossen, damit diese aushärten kann. Alternativ kann die heiße, flüssige Schmelze der zweiten Phase auch in einer anderen dafür vorgesehenen Form nach Belieben vorgeformt werden, um anschließend an eine dafür vorgesehene und geeignete Stelle der Oberfläche der festen ersten Phase angeklebt zu werden. Bei einer solchen geeigneten Stelle an der Oberfläche der ersten festen Phase kann es sich beispielsweise um eine geeignete Mulde oder Vertiefung handeln. Die ausgehärtete Schmelze weist im Vergleich zu gepressten Pulverphasen ansprechendere optische Eigenschaften auf.

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mehrere erste Phasen, beispielsweise zwei erste Phase, wobei diese unabhängig voneinander wie oben definiert sind. So kann beispielsweise eine der ersten Phasen Bleichmittel und weitere Inhaltsstoffe und die andere Enzyme und weitere Inhaltsstoffe enthalten. Die mehreren ersten Phasen werden zu einer mehrphasigen Basistablette kombiniert, beispielsweise mittels den oben beschriebenen Verfahren, die dann eine Mulde oder ähnliches aufweist, in welche dann wie oben beschrieben der Schmelzkern eingebracht wird.

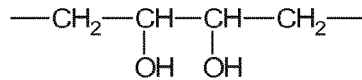
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das mehrphasige Geschirrspülmittel von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt oder ist in einem wasserlöslichen Beutel enthalten.

Die wasserlösliche Folie beziehungsweise der wasserlösliche Beutel umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87-99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von  $5.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $100.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vorzugsweise von  $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $90.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von  $12.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $80.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und insbesondere von  $15.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $70.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Der wasserlösliche Beutel hat vorzugsweise eine Dicke von  $10 \mu\text{m}$  bis  $500 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $20 \mu\text{m}$  bis  $400 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von  $30 \mu\text{m}$  bis  $300 \mu\text{m}$ , vor allem von  $40 \mu\text{m}$  bis  $200 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $50 \mu\text{m}$  bis  $150 \mu\text{m}$ . Ein besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol ist beispielsweise unter dem Handelsnamen M8630 (Monosol) erhältlich.

Die wasserlösliche Folie ((enge) Umhüllung) umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von  $10 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $12 \mu\text{m}$  bis  $60 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von  $15 \mu\text{m}$  bis  $50 \mu\text{m}$ , vor allem von  $20 \mu\text{m}$  bis  $40 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $22 \mu\text{m}$  bis  $35 \mu\text{m}$  verwendet wird.

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. 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 eng anliegenden 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".

Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittleinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 bis 250  $\mu\text{m}$  und insbesondere 2,5 bis 100  $\mu\text{m}$ , beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmittleinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittleinmalportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

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, 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 Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

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.

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 zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 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.

Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. 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 im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

## Beispiele

Tabelle 1

Rohstoffe	Standardformel - V1				Standardformel + Tensid/Komplex- bildner- Kombination E1	Standard- formel + Tensid - V2	Standard- formel + MGDA - V3
	%*		g/job		Addition	Addition	Addition
	von	bis	von	bis	g/job	g/job	g/job
Na-Citrat	9,47	22,11	1,80	4,20			
Citronensäure	0,53	5,26	0,10	1,00			
Phosphonat	4,21	7,89	0,80	1,50			
Komplexbildner (MGDA)	5,26	18,42	1,00	3,50	0,75		0,75
Silikat	3,68	7,89	0,70	1,50			
Soda	16,84	26,32	3,20	5,00			
Na-Percarbonat	13,16	18,42	2,50	3,50			
Mangan-Bleichkatalysator	0,01	0,11	0,002	0,02			
TAED	2,11	3,16	0,40	0,60			
Fettalkoholethoxylat C10 Endcapped	1,58	2,63	0,30	0,50	0,57	0,57	
Fettalkoholethoxylat C12 Endcapped	1,05	2,63	0,20	0,50			
Fettalkohol Ethoxy- propoxylat	0,53	1,05	0,10	0,20			
Benzotriazol	0,05	0,26	0,01	0,05			
Sulfo-Polymer	5,26	9,47	1,00	1,80			
kationisches Co-Polymer	0,26	0,79	0,05	0,15			
Polyethylenglykol	1,32	2,63	0,25	0,50			
Protease	2,11	5,26	0,40	1,00			
Amylase	0,42	1,05	0,08	0,20			
Parfüm	0,05	0,16	0,01	0,03			
Farbstoffe	0,53	1,32	0,10	0,25			
Zn-Acetat	0,05	0,53	0,01	0,10			
Na-Sulfat	0,53	2,63	0,10	0,50			
Wasser	0,05	0,53	0,01	0,10			
	69,06	140,53	13,12	26,70			

\*bezogen auf 19 g Tablettengewicht

**Beispiel 2: Klarspültest**

Zur Bestimmung des Klarspüleeffekts werden ausgewählte und definierte Geschirrtteile 4-mal gespült und nach dem 2., 3. und 4. Spülzyklus visuell abgemustert. Der erste Spülgang dient der Konditionierung der Geschirrtteile.

Als Kenngrößen werden Klarspülnoten 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 „Spotting“ wird in zwei unterschiedlichen Spülmaschinen, zum einen in der Bosch SMS 68M62 im „50 °C Eco Vario Speed“-Programm, zum anderen in einer Miele G698 SC+ im „Normal 50 °C“-Programm bestimmt. Wasserhärte: 21 °dH.

Nach der Beendigung des Spülzyklus wird die Maschine 30 Minuten vollständig geöffnet und anschließend im schwarzen Kasten (schwarz gestrichener Raum, D6500 Tageslichtlampe) der Klarspüleffekt visuell bestimmt. Auf dem Geschirr und Besteck werden verbliebene eingetrocknete Wassertropfen, Schlieren, Beläge und Filme auf einer Skala von 1-10 bewertet. 10 bedeutet keine Filme bzw. keine Tropfen, 1 bedeutet starke Filmbildung bzw. starke Tropfenbildung.

Folgendes Ergebnis wurde durch Zugabe der erfindungsgemäßen Tensid-Komplexbildner Kombination erreicht:

**Tabelle 3**

		Spotting			
		Miele		Bosch	
		Melamin	Tupperware	Melamin	Tupperware
<b>V1</b>	Standard	3,9	3,0	7,0	3,7
<b>V2</b>	Standard + Tensid	8,0	6,3	7,0	5,3
<b>V3</b>	Standard + Komplexbildner	4,1	3,5	6,9	4,0
<b>E1</b>	Standard Tensid/Komplexbildner Kombi	8,8	8,3	8,6	5,5

Es ist klar zu sehen, dass die Zugabe der Kombination aus Tensid und Komplexbildner zu einer Verbesserung des „Spotting“ (Tropfenbildung) führt. Der Komplexbildner alleine hat weder einen positiven noch einen negativen Effekt auf das Ergebnis. Das Tensid zeigt einen positiven Effekt auf das Ergebnis, der allerdings kleiner ausfällt als beim Einsatz der Kombination aus beiden Substanzen.

### **Beispiel 3: Herstellung**

Die Herstellung einer maschinellen Geschirrspültablette nach der Formel V1, die aus zwei übereinander gepressten Einzelphasen und einer dritten Kernphase, als Kern in eine Mulde eingeklebt, besteht, stellt verfahrenstechnisch keine Schwierigkeit dar. Die Kombination der Formeln V3 und E1 hingegen führen verfahrenstechnisch zu Schwierigkeiten in der Tablettierung.

Es musste eine Lösung gefunden werden, die den Einsatz einer höheren Menge MGDA in der Gesamtformulierung ermöglichte. Dafür musste eine Lösung gefunden werden, bei der für eine dreiphasige Festphasetablette eine Alternative zum separat gepressten und eingeklebten Kern gefunden wurde. Realisierbar war die Kombination durch einen eingeschlossenen Schmelzkern.

Aufgrund der Leistungsanforderung kombiniert mit einer entsprechenden verfahrenstechnischen Herstellbarkeit ergaben sich für eine wirkstoffhaltige Formulierung der Schmelzphase folgende Anforderungen:

- hohe Konzentration von Wirksubstanzen
- Vorhalt als gießbare Masse
- rasche Aushärtung
- wieder aufschmelzbar, recyclebar

Herstellung einer gießfähigen Masse, Durchführung:

Zugrunde lag die Idee auf Basis von MGDA Pulver eine aushärtbare Masse herzustellen.

Geeignete Rohstoffkombinationen und Herstellparameter wurden durch Vorversuche geprüft, z.B.:

- geeignetes Lösemittel (Propylenglykol, Glycerin, Biodac, etc.)
- Lösemittelaufteilung
- Hilfsstoffe zur Verfestigung
- Rezeptur-Gehalt von MGDA-Pulver
- Einbringung weiterer Wirksubstanzen
- nötiges Temperaturprofil

Eine daraus resultierende Basisformulierung, die viele Anforderungen erfüllt, setzt sich wie folgt zusammen:

Rohstoff

MGDA-Pulver	50 %
PEG 4000	20 %
nichtionisches Tensid	30 %

Zur Herstellung der Masse in einem 20 L Glasbehälter mit Anker Rührwerk wurde PEG 4000, ein nichtionisches Tensid (Dehypon E127, bereits verflüssigt) vorgelegt und bei 75 °C homogenisiert. Anschließend wurde in die klare Schmelze MGDA-Pulver eingerührt. Die heiße beige-farbige und gut fließfähige Masse kann vergossen werden und ist nach ca. 5 min Lagerzeit bei Raumtemperatur verfestigt, sofern Formkörper der Größe 13,5 x 22,5 mm gegossen wurden (mit h = 6-7 mm, gewölbt). Die Formkörper sind haptisch fest.

Der Vorteil dieser Rezeptur liegt darin, dass sich mit dieser Rezeptur Formkörper herstellen lassen, die einen hohen Anteil von MGDA aufweisen und sich jeglicher Problematik bezüglich der Verpressbarkeit entziehen. Die rasche Aushärtezeit von 5 Minuten stellt einen weiteren verfahrenstechnischen Vorteil dar.

## Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel umfassend mindestens eine erste feste, kompaktierte Phase und mindestens eine zweite Phase, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine zweite Phase ein Schmelzkern ist, umfassend mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 – 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns, und mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen, in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 – 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schmelzkerns.
2. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der mindestens einen zweiten Phase enthaltenen nichtionischen Tenside endgruppenverschlossene Niotenside der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xR^2$  sind, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und  $x$  für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht.
3. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{12-20}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{16-18}$  Alkylrest steht, und/oder  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{4-22}$  Alkylrest, vorzugsweise einen  $C_{4-14}$  Alkylrest, noch bevorzugter einen  $C_{6-12}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{8-10}$  Alkylrest steht.
4. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine zweite Phase zusätzlich zu den endgruppenverschlossenen Niotensiden mindestens ein nicht endgruppenverschlossenes, poly(oxyalkyliertes) Niotensid der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$  enthält, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und wobei  $x$  für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht.
5. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{12-20}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{16-18}$  Alkylrest steht.

6. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionischen Tenside der mindestens einen zweiten Phase einen Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, vorzugsweise zwischen 25 und 50°C, noch bevorzugter zwischen 26,6 und 43,3°C, aufweisen.
7. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner Methylglycindiessigsäure ist.
8. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine erste Phase mindestens ein Tensid, vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.
9. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine erste Phase mindestens einen weiteren Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
10. Verwendung eines Geschirrspülmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zum maschinellen Reinigen von Geschirr.
11. Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wach- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 angewendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/067267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C11D1/66 C11D3/33 C11D11/00 C11D17/00  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/139653 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]) 18 September 2014 (2014-09-18) page 1, lines 4-7 page 1, line 23 - page 2, line 18 page 16, lines 29-33 examples claims	1-11
Y	EP 2 071 018 A1 (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 17 June 2009 (2009-06-17) paragraphs [0001], [0009], [0012], [0018], [0023] - [0026], [0038], [0064], [0140] examples claims	1-11
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search  29 September 2016	Date of mailing of the international search report  11/10/2016
--	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/067267

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 392 639 A1 (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 7 December 2011 (2011-12-07) paragraphs [0001], [0009] - [0012], [0036] - [0041], [0071] - [0073] examples claims	1-11
A	----- WO 2012/025740 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 1 March 2012 (2012-03-01) page 1, lines 6-8 page 2, line 19 - page 3, line 2 examples claims	1-11
A	----- EP 1 845 153 A1 (UNILEVER NV [NL]) 17 October 2007 (2007-10-17) paragraphs [0001], [0008] examples claims	1-11
A	----- EP 1 746 151 A1 (UNILEVER NV [NL]) 24 January 2007 (2007-01-24) paragraphs [0001], [0005] - [0007] examples claims	1-11
A	----- EP 1 669 438 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 14 June 2006 (2006-06-14) paragraphs [0001], [0010], [0012] examples claims	1-11
A	----- WO 2009/040544 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]) 2 April 2009 (2009-04-02) page 1, lines 5-9 page 3, lines 10-29 examples claims -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/067267
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014139653 A2	18-09-2014	EP 2970825 A2	20-01-2016
		US 2016040098 A1	11-02-2016
		WO 2014139653 A2	18-09-2014
EP 2071018 A1	17-06-2009	EP 2071018 A1	17-06-2009
		EP 2215204 A1	11-08-2010
		WO 2009071311 A1	11-06-2009
EP 2392639 A1	07-12-2011	NONE	
WO 2012025740 A1	01-03-2012	AU 2011294884 A1	07-03-2013
		BR 112013004567 A2	06-09-2016
		CA 2809551 A1	01-03-2012
		CN 103180426 A	26-06-2013
		EP 2609188 A1	03-07-2013
		JP 2013538268 A	10-10-2013
		RU 2013113564 A	10-04-2015
		US 2013199569 A1	08-08-2013
		WO 2012025740 A1	01-03-2012
		ZA 201301317 B	30-04-2014
EP 1845153 A1	17-10-2007	NONE	
EP 1746151 A1	24-01-2007	NONE	
EP 1669438 A1	14-06-2006	NONE	
WO 2009040544 A1	02-04-2009	AU 2008303387 A1	02-04-2009
		CA 2700708 A1	02-04-2009
		CN 101809139 A	18-08-2010
		EP 2217690 A1	18-08-2010
		ES 2524064 T3	03-12-2014
		US 2010292120 A1	18-11-2010
		WO 2009040544 A1	02-04-2009

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067267

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C11D1/66 C11D3/33 C11D11/00 C11D17/00  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C11D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2014/139653 A2 (CLARIANT INT LTD [CH]) 18. September 2014 (2014-09-18) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 1, Zeile 23 - Seite 2, Zeile 18 Seite 16, Zeilen 29-33 Beispiele Ansprüche	1-11
Y	EP 2 071 018 A1 (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 17. Juni 2009 (2009-06-17) Absätze [0001], [0009], [0012], [0018], [0023] - [0026], [0038], [0064], [0140] Beispiele Ansprüche	1-11
	----- -/--	

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. September 2016	11/10/2016

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 2 392 639 A1 (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 7. Dezember 2011 (2011-12-07) Absätze [0001], [0009] - [0012], [0036] - [0041], [0071] - [0073] Beispiele Ansprüche	1-11
A	----- WO 2012/025740 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 1. März 2012 (2012-03-01) Seite 1, Zeilen 6-8 Seite 2, Zeile 19 - Seite 3, Zeile 2 Beispiele Ansprüche	1-11
A	----- EP 1 845 153 A1 (UNILEVER NV [NL]) 17. Oktober 2007 (2007-10-17) Absätze [0001], [0008] Beispiele Ansprüche	1-11
A	----- EP 1 746 151 A1 (UNILEVER NV [NL]) 24. Januar 2007 (2007-01-24) Absätze [0001], [0005] - [0007] Beispiele Ansprüche	1-11
A	----- EP 1 669 438 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 14. Juni 2006 (2006-06-14) Absätze [0001], [0010], [0012] Beispiele Ansprüche	1-11
A	----- WO 2009/040544 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]) 2. April 2009 (2009-04-02) Seite 1, Zeilen 5-9 Seite 3, Zeilen 10-29 Beispiele Ansprüche	1-11
	-----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067267

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014139653 A2	18-09-2014	EP 2970825 A2	20-01-2016
		US 2016040098 A1	11-02-2016
		WO 2014139653 A2	18-09-2014
-----			
EP 2071018 A1	17-06-2009	EP 2071018 A1	17-06-2009
		EP 2215204 A1	11-08-2010
		WO 2009071311 A1	11-06-2009
-----			
EP 2392639 A1	07-12-2011	KEINE	
-----			
WO 2012025740 A1	01-03-2012	AU 2011294884 A1	07-03-2013
		BR 112013004567 A2	06-09-2016
		CA 2809551 A1	01-03-2012
		CN 103180426 A	26-06-2013
		EP 2609188 A1	03-07-2013
		JP 2013538268 A	10-10-2013
		RU 2013113564 A	10-04-2015
		US 2013199569 A1	08-08-2013
		WO 2012025740 A1	01-03-2012
		ZA 201301317 B	30-04-2014
-----			
EP 1845153 A1	17-10-2007	KEINE	
-----			
EP 1746151 A1	24-01-2007	KEINE	
-----			
EP 1669438 A1	14-06-2006	KEINE	
-----			
WO 2009040544 A1	02-04-2009	AU 2008303387 A1	02-04-2009
		CA 2700708 A1	02-04-2009
		CN 101809139 A	18-08-2010
		EP 2217690 A1	18-08-2010
		ES 2524064 T3	03-12-2014
		US 2010292120 A1	18-11-2010
		WO 2009040544 A1	02-04-2009
-----			