

(19)



(11)

EP 3 431 575 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.01.2019 Patentblatt 2019/04

(51) Int Cl.:
C11D 3/20 (2006.01) **C11D 3/386** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/33** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18182518.3**

(22) Anmeldetag: **09.07.2018**

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

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

(72) Erfinder:
• **Vockenroth, Inga Kerstin**
40227 Düsseldorf (DE)
• **Weber, Thomas**
35037 Marburg (DE)
• **Bellomi, Luca**
40627 Düsseldorf (DE)
• **Schuetz, Lisa-Marie**
40721 Hilden (DE)

(30) Priorität: **21.07.2017 DE 102017212561**

(54) **GESCHIRRSPÜLMITTEL ENTHALTEND CITRATDIHYDRAT UND -ANHYDRAT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrphasiges phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel, das eine verbesserte Reinigungsleistung bei enzymesensitiven Anschmutzungen zeigt, das in einer Phase mindestens ein Enzym enthält und dessen enzymhaltige Phase weiterhin ein Gemisch aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

EP 3 431 575 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel, das eine verbesserte Reinigungsleistung insbesondere bei enzymesensitiven Anschmutzungen sowie eine verbesserte Bruchhärte zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

[0002] Maschinelle Geschirrspülmittel müssen heutzutage die verschiedensten Anforderungen erfüllen. Unter anderem sollen sie möglichst umweltfreundlich und gut dosierbar sein und dabei eine gute Reinigungsleistung aufweisen. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei völlig frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0003] Moderne maschinelle Geschirrspülmittel erfüllen diese Anforderungen durch die Integration reinigender, pflegender, wasserenthärtender und klarspülaktiver Wirkstoffe und sind dem Verbraucher beispielsweise als "2in1"- oder "3in1" Geschirrspülmittel bekannt. Als für den Reinigungs- wie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die für den privaten Endverbraucher vorgesehenen maschinellen Geschirrspülmittel Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte. In der Vergangenheit wurden hierzu insbesondere Alkalimetallphosphate eingesetzt. Diese gelten inzwischen jedoch als problematisch, so dass auf ihren Einsatz weitgehend verzichtet werden muss. Dementsprechend besteht ein Interesse an geeigneten Ersatzstoffen, die bezüglich ihrer Umwelteigenschaften weniger kritisch sind, aber mindestens gleich gute Reinigungsergebnisse liefern. Unter den in der Literatur diskutierten Ersatzstoffen sind dabei die Citrate besonders hervorzuheben.

[0004] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die neben einem Citrat weiterhin Carbonate, Bleichmittel und Enzyme enthalten, werden beispielsweise in den europäischen Patenten EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) und EP 692 020 B1 (Henkel KGaA) beschrieben.

[0005] Auf dem Markt werden sowohl wasserfreie Citrate als auch Citrate mit verschiedenen Anteilen an Kristallwasser angeboten. Beispielsweise ist Natriumcitrat sowohl als Anhydrat als auch als Dihydrat erhältlich. Üblicherweise wird dabei in einer Reinigungsformulierung nur einer dieser Stoffe eingesetzt, in der Regel der preisgünstigere Rohstoff.

[0006] Trotz der bisherigen Bemühungen ist es den Herstellern maschineller Geschirrspülmittel bisher nicht gelungen, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die hinsichtlich ihrer Reinigungs- und Klarspüleleistung mit phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar sind oder diese gar übertreffen. Hierbei sind unter anderem auch die enzymesensitiven Anschmutzungen problematisch.

[0007] Eine weitere Schwierigkeit zeigt sich bei den Geschirrspülmitteltabletten, die aufgrund ihrer einfachen Handhabung eine beliebte Angebotsform sind. Diese neigen mitunter dazu, vor dem Einsetzen in das entsprechende Fach in der Spülmaschine zu zerbrechen, was das ordentliche Einfüllen erschwert. Es ist daher wünschenswert, Tabletten zu formulieren, die eine verbesserte Bruchhärte aufweisen.

[0008] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungsleistung, insbesondere gegenüber enzymesensitiven Anschmutzungen, als auch in Bezug auf seine Klarspülergebnisse mit herkömmlichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft und dabei eine verbesserte Bruchhärte besitzt.

[0009] Überraschend wurde festgestellt, dass in mehrphasigen Tabletten mit einer enzymhaltigen Phase die Reinigungsleistung an enzymesensitiven Anschmutzungen verbessert werden kann, indem eine Kombination aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat eingesetzt wird. Darüber hinaus weisen diese Tabletten eine verbesserte Bruchhärte auf.

[0010] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein mehrphasiges phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, das in einer Phase mindestens ein Enzym enthält, wobei die enzymhaltige Phase weiterhin ein Gemisch aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1 enthält.

[0011] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere die Verwendung zur Verbesserung der Reinigungsleistung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

[0012] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel insbesondere zu dem Zweck, die Reinigungsleistung zu verbessern, zum Einsatz kommt.

[0013] 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.
[0014] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Tensid" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Tensid, d.h. dass eine Art von Tensid oder eine Mischung mehrerer verschiedener Tenside gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0015] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0017] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0018] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel sind frei von Phosphaten und enthalten in einer Phase mindestens ein Enzym sowie ein Gemisch aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1. Insbesondere handelt es sich bei den wie hierin beschriebenen Mitteln um maschinelle Geschirrspülmittel.

[0019] Als Ersatz für Gerüststoffe der Klasse der Phosphate enthalten die wie hierin beschriebenen Geschirrspülmittel in der Enzymphase ein Gemisch aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis 1:4 bis 4:1. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Natriumcitrat-Dihydrat und das Natriumcitrat-Anhydrat in der Enzymphase jeweils in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-% enthalten sind, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel zusätzlich einen weiteren Builder, bevorzugt mindestens eine Aminocarbonsäure oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel im Wesentlichen phosphatfrei sind, d.h. Phosphat in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes Phosphat enthalten.

[0021] Die erfindungsgemäßen Mittel können mindestens einen, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteil enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden und/oder anionischen Tensiden, weiteren Gerüststoffen, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen, antimikrobiellen Wirkstoffen und Desintegrationshilfsmitteln.

[0022] Die hierin beschriebenen Mittel enthalten vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden.

[0023] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0024] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0025] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

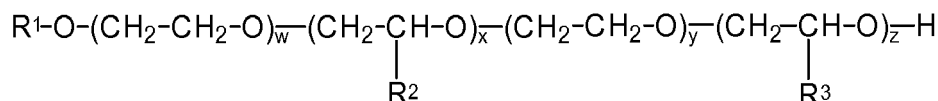
[0026] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0027] Eine Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0028] 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.

[0029] Besonders bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen

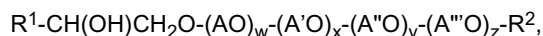
Formel



bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0030] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0031] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für 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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$ stehen,
- w , x , y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x , y und/oder z auch 0 sein können.

[0032] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0033] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0034] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-\text{CH}_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $\text{R}^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0035] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2

sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0036] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) 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.

[0037] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0038] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A 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 20 bis 40 steht

[0039] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0040] 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.

[0041] Die hierin beschriebenen Mittel, die mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, umfassen, enthalten das Tensid in verschiedenen Ausführungsformen in einer Menge bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels von mindestens 2 Gew.%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.%. Die absolut pro Anwendung eingesetzten Mengen können beispielsweise im Bereich von 0,5-10 g/job, vorzugsweise im Bereich von 1-5 g/job liegen.

[0042] 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.

[0043] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0044] Die Geschirrspülmittel können daher in verschiedenen Ausführungsformen mindestens ein Tensid der Formel $R^4-O-(AO)_n-SO_3^-X^+$ enthalten.

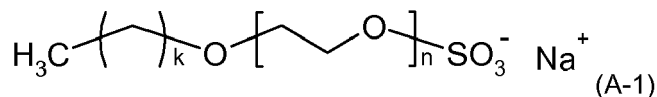
[0045] In dieser Formel steht R^4 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen.

[0046] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+

äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0047] Besonders bevorzugte anionische Tenside werden ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der

Formel A-1

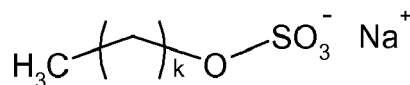


mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind $Na-C_{12-14}$ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel A-1).

[0048] Die Mittel können ferner zusätzlich oder alternativ mindestens ein Tensid der Formel $R^5-A-SO_3^-Y^+$ enthalten.

[0049] In dieser Formel steht R^5 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest und die Gruppierung -A- für -O- oder eine chemische Bindung. In anderen Worten lassen sich durch die vorstehende Formel Sulfat- ($A = O$) oder Sulfonat- ($A =$ chemische Bindung) -tenside beschreiben. In Abhängigkeit von der Wahl der Gruppierung A sind bestimmte Reste R^5 bevorzugt. Bei den Sulfattensiden ($A = O$) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^5 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^5 sind abgeleitet von $C_{12}-C_{18}$ -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von $C_{10}-C_{20}$ -Oxoalkoholen. Y steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen Y^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0050] Solche besonders bevorzugten Tenside sind ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten der Formel



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

[0051] Bei den Sulfonattensiden ($A =$ chemische Bindung) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest. Auch hier steht X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen. Solche Tenside können ausgewählt sein aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten.

[0052] 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.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das hierin beschriebene Mittel zusätzlich einen weiteren Builder, bevorzugt mindestens eine Aminocarbonsäure oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure. Der Begriff "Aminocarbonsäure", wie hierin verwendet, bezeichnet eine Aminosäure oder ein Derivat einer Aminosäure. Besonders bevorzugte Vertreter der Klasse der Aminocarbonsäuren sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure oder ihre Salze (EDDS). Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Bei den Salzen einer Aminocarbonsäure handelt es sich, im Kontext der vorliegenden Erfindung, um die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze einer Aminocarbonsäure. Die in den wie hierin beschriebenen Mitteln bevorzugt enthaltene weitere Aminocarbonsäure ist daher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutamindiessigsäure (GLDA), Ethylendiamindiessigsäure (EDDS), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Besonders bevorzugt handelt es sich um MGDA.

[0054] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die mindestens eine Aminocarbonsäure oder das mindestens eine Salz einer Aminocarbonsäure bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

[0055] Weitere Gerüststoffe, die in dem Geschirrspülmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate, Carbonate und organische Di- und Polycarbonsäuren bzw. deren Salze. Mischungen dieser Stoffe sind natürlich ebenfalls einsetzbar.

[0056] Es können beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyit), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0057] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten typischerweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

[0058] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

[0059] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 35 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

[0060] Die Geschirrspülmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere auch Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

[0061] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetalsilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0062] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

[0063] Als weitere organische Gerüststoffe sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie die bereits oben als Gerüststoffe genannten Phosphonate zu nennen.

[0064] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind insbesondere beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder 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. Neben der Citronensäure sind dies beispielsweise Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Auch die bereits genannten Aminocarbonsäuren zählen zu dieser Gruppe. Die freien

Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0065] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können ferner ein Sulfopolymer enthalten. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%. Das Sulfopolymer wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, wobei die wässrigen Lösungen typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 40 Gew.-% Sulfopolymere enthalten.

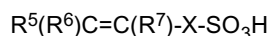
[0066] Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

[0067] Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0068] 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, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

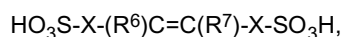
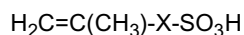
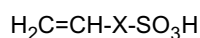
Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.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

[0070] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0071] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

[0072] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0073] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen,

vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0074] 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.

[0075] Die Molmasse der bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol⁻¹ aufweisen.

[0076] Die Geschirrspülmittel können ferner weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

[0077] Bevorzugte einsetzbare 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.

[0078] Weitere einsetzbare 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.

[0079] Einsetzbare kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Estern und Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0080] Die vorstehend für die beschriebenen Tenside und Gerüststoffe angegebenen Mengen beziehen sich üblicherweise auf die Mengen, die eingesetzt werden, wenn das jeweilige Tensid oder der jeweilige Gerüststoffe allein eingesetzt wird, sofern nicht explizit anders angegeben. Es ist daher selbstverständlich, dass beim Einsatz mehrerer Tenside oder Gerüststoffe, die Mengenangaben entsprechend anzupassen sind.

[0081] Vorzugsweise enthalten die Mittel der vorliegenden Erfindung mindestens eine Enzymzubereitung oder Enzymzusammensetzung, die ein oder mehrere Enzyme enthalten. Geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, β -Glucanasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Die Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0082] Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von Bacillus-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0083] Beispiele für die in Wasch- und Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus Bacillus lentus, insbesondere aus Bacillus lentus DSM 5483, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

[0084] Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0085] Einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridsplattendenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

[0086] 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 β -Glucanasen. Unter den letzteren sind insbesondere die Licheninasen zu nennen.

[0087] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können 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 Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0088] Ein 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. Geschirrspülmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0089] 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.

[0090] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0091] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0092] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. 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.

[0093] Bevorzugt werden insbesondere solche Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0094] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0095] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder

Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0096] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als weiteren Bestandteil ein Bleichmittel enthalten, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0097] Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel. Als Bleichmittel werden die Percarbonate und hier insbesondere Natriumpercarbonat besonders bevorzugt.

[0098] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 1 und 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 15 Gew.-%.

[0099] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. 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. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Als Bleichaktivator wird TAED, insbesondere in Kombination mit einem Percarbonat-Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ganz besonders bevorzugt.

[0100] Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, eingesetzt.

[0101] Zusätzlich oder alternativ zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise mindestens einen Bleichkatalysator. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0102] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0103] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0104] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0105] 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 10,5, vorzugsweise 5,5 bis 9,5, besonders bevorzugt größer 7, ganz besonders bevorzugt größer 7,5 und insbesondere größer 8, 5. Üblicherweise weist ein Geschirrspülmittel-Formkörper, beispielsweise eine Tablette, dabei einen pH-Wert größer als 10 auf, und die Spülflotte erhält in einer bevorzugten Ausführungsform bei Anwendung des Geschirrspülmittels einen pH-Wert zwischen 9 und 10, beispielsweise 9,5.

[0106] 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.

[0107] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

[0108] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irlisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn²⁺) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels.

[0109] 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.

[0110] Weiterhin können Konservierungsmittel in den Mitteln enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer 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.

[0111] Generell kann die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen.

[0112] Die Geschirrspülmittel können als Formkörper vorliegen. Um den Zerfall solcher 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 desintegrationshilfsmittel-

haltigen Mittels, eingesetzt werden.

[0113] Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 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.

[0114] Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten können in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen. Diese wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0115] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an Mittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Spülgang benötigt wird.

[0116] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0117] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

[0118] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0119] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0120] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0121] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0122] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0123] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0124] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel gehorcht bevorzugt der nachfolgenden Rahmenrezeptur:

Tabelle 1: Phosphatfreie, feste Geschirrspülmittelformulierung (Tab)

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
Na-Citrat (Dihydrat/Anhydrat)	15,00-20,00
Phosphonat (z.B. HEDP)	2,50-7,50

EP 3 431 575 A1

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
MGDA/GLDA	0,00-25,00
Natriumdisilikat	5,00-35,00
Soda	12,50-25,00
Na-Percarbonat	10,00-15,00
Bleichkatalysator	0,02-0,50
TAED	1,00-5,00
Niotensid	1,50-10,00
Polycarboxylat	3,00-10,00
Kationisches Copolymer	0,25-1,5
PVP (quervernetzt)	0,00-1,50
Protease	1,00-5,00
Amylase	0,30-3,00
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00-0,50
Parfüm	0,05-0,2
Farbstoff	0,00-1,00
Zn-Acetat wasserfrei	0,00-0,30
Na-Sulfat	0,00-25,00
Wasser	0,00-2,50
pH-Stellmittel (Citronensäure	0,50-2,50
Prozesshilfsmittel	0,00-5,00

[0125] Neben einer erfindungsgemäßen mehrphasigen Geschirrspülmitteltablette der nachfolgenden Zusammensetzungen E1, in der die Enzymphase sowohl Natriumcitrat-Dihydrat als auch Natriumcitrat-Anhydrat enthält, wurden auch Vergleichsformulierungen V1 und V2 hergestellt, in denen die Enzymphase ausschließlich Dihydrat bzw. ausschließlich Anhydrat enthielt. Alle Mengenangaben sind hierbei in Gew.-%.

Rohstoff	E1	V1	V2
<i>Phase 1</i>			
Natriumcitrat-dihydrat	2,51	2,51	2,51
HEDP	4,52	4,52	4,52
MGDA	11,05	11,05	11,05
Soda	15,07	15,07	15,07
Natriumpercarbonat	14,57	14,57	14,57
Bleichkatalysator	0,03	0,03	0,03
Nichtionische Tenside	5,28	5,28	5,28
Benzotriazol	0,30	0,30	0,30
Polycarboxylat-Copolymer	4,77	4,77	4,77
Kationisches Polymer	0,50	0,50	0,50
Farbstofflösung	0,35	0,35	0,35

EP 3 431 575 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Rohstoff	E1	V1	V2
<i>Phase 1</i>			
Polyethylenglykol 4000	1,31	1,31	1,31
<i>Phase 2</i>			
Natriumcitrat-Dihydrat	7,64	10,90	-
Natriumcitrat-Anhydrat	3,27	-	10,90
MGDA	1,91	1,91	1,91
TAED	2,91	2,91	2,91
Nichtionische Tenside	1,51	1,51	1,51
Polycarboxylat-Copolymer	2,46	2,46	2,46
Protease	4,82	4,82	4,82
Amylase	1,31	1,31	1,31
Parfüm	0,15	0,15	0,15
Farbstofflösung	0,45	0,45	0,45
Polyethylenglykol 4000	0,55	0,55	0,55
Zn-Acetat wasserfrei	0,20	0,20	0,20
<i>Kern</i>			
Citronensäure wasserfrei	0,24	0,24	0,24
Natriumcitrat-Anhydrat	1,70	1,70	1,70
HEDP	1,69	1,69	1,69
MGDA	1,57	1,57	1,57
Disilikat	3,01	3,01	3,01
Natriumbicarbonat	1,25	1,25	1,25
Soda	1,27	1,27	1,27
Niotenside	0,12	0,12	0,12
Polycarboxylat-Copolymer	0,96	0,96	0,96
Farbstofflösung	0,12	0,12	0,12
Wasser	0,12	0,12	0,12
<i>Kleber für Kern</i>			
Polyethylenglykol 4000	0,50	0,50	0,50

50

[0126] Die Reinigungsleistung wurde in Miele-Haushaltsmaschinen im 45°-Programm bestimmt (Wasserhärte: 21 °dH). Dabei wurden zum einen frisch hergestellte Geschirrspülmitteltabletten eingesetzt, zum anderen Tabletten, die vier Wochen bei 40 °C gelagert worden waren. Nach dem Spülvorgang wurde das Geschirr visuell abgemustert und anhand einer Skala von 1 bis 10 bewertet, wobei höhere Werte für eine bessere Reinigungsleistung standen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

55

	Tee (Assam)		Eigelb		Hackfleisch	
	frisch	Nach Lagerung	frisch	Nach Lagerung	frisch	Nach Lagerung
E1	5,6	3,4	6,0	6,2	8,3	9,1
V1	4,7	2,6	5,6	5,5	8,4	9,3

(fortgesetzt)

	Tee (Assam)		Eigelb		Hackfleisch	
	frisch	Nach Lagerung	frisch	Nach Lagerung	frisch	Nach Lagerung
V2	4,9	2,6	5,7	5,3	8,8	8,3

[0127] Man sieht, dass die erfindungsgemäßen Tabletten, die in der Enzymphase beide Citratqualitäten enthielten, eine verbesserte Reinigungsleistung an Assamtee gegenüber den Vergleichsformulierungen aufweisen, die jeweils nur eine der beiden Citratqualitäten enthielten. Dies trifft sowohl auf die frisch hergestellten als auch auf die gelagerten Tabs zu. Nach Lagerung kommt es darüber hinaus zu einer Verbesserung an enzymesensitiven Anschmutzungen (Eigelb, Hackfleisch).

[0128] In einem weiteren Versuch wurde die Härte der gemäß den oben genannten Rezepturen hergestellten Geschirrspülmitteltabs mittels eine Schleuniger-Gerätes gemessen. Hierbei wird von beiden Seiten der Tablette Druck ausgeübt, bis die Tablette bricht; die aufgewendete Kraft wird in N gemessen. Wünschenswert ist eine stabile Bruchhärte, die gleichzeitig eine gute Löslichkeit erlaubt. Zu harte Tabletten lösen sich nicht ausreichend schnell auf, so dass sie in Kurzprogrammen nicht verwendbar sind, da ihre Wirkstoffe nur verzögert freigesetzt werden. Die Ergebnisse einer Dreifachbestimmung sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

	Härte
E1	386 N
V1	373 N
V2	overload

[0129] Overload bedeutet, dass die maximale Kraft des Gerätes (400N) nicht ausreicht, um die Tablette zu zerdrücken.

[0130] Den Versuchen lässt sich entnehmen, dass die Kombination der beiden Citratqualitäten in Geschirrspülmitteltabs zu einer verbesserten Reinigungsleistung und zu einer verbesserten Lagerstabilität insbesondere bei kritischen Lagerbedingungen mit erhöhter Temperatur führt. Zudem weisen die Tabletten eine verbesserte Bruchhärte auf.

Patentansprüche

1. Mehrphasiges phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, das in einer Phase mindestens ein Enzym enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die enzymhaltige Phase weiterhin ein Gemisch aus Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumcitrat-Anhydrat in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1 enthält.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Natriumcitrat-Dihydrat und das Natriumcitrat-Anhydrat in der Enzymphase jeweils in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-% enthalten sind, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von Natriumcitrat-Dihydrat zu Natriumcitrat-Anhydrat vorzugsweise 1:4 bis 4:1 beträgt.
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Enzym vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, β -Glucanasen, Perhydrolasen, Oxidoreduktasen sowie Gemische derselben, besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Amylasen, Proteasen und Gemischen derselben.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel weiterhin mindestens eine Aminocarbonsäure enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutamindiessigsäure (GLDA), Ethylendiamindiessigsäure (EDDS), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA).
6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Aminocarbonsäure MGDA ist.

EP 3 431 575 A1

7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, insbesondere nichtionischen und/oder anionischen Tensiden, weiteren Gerüststoffen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen, antimikrobiellen Wirkstoffen und Desintegrationshilfsmitteln enthält.
8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form eines Formkörpers, insbesondere in Form einer Tablette vorliegt.
9. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Einsatz kommt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 18 2518

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 10 2015 213940 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 26. Januar 2017 (2017-01-26) * Absätze [0005], [0006], [0134]; Beispiel 1 *	1-10	INV. C11D3/20 C11D3/386 C11D17/00
A	DE 10 2015 213938 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 26. Januar 2017 (2017-01-26) * Absätze [0001], [0064] - [0065]; Beispiele; Tabelle 1 *	1-10	ADD. C11D3/33
A	DE 42 32 170 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 31. März 1994 (1994-03-31) * Seite 3, Zeile 61 - Seite 4, Zeile 10; Ansprüche 1, 2 *	1-10	
A	US 5 691 293 A (KRUSE HANS [DE] ET AL) 25. November 1997 (1997-11-25) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A	DE 10 2013 225920 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juni 2015 (2015-06-18) * Absätze [0001], [0007] - [0012]; Beispiel 1 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. Dezember 2018	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 18 18 2518

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

10-12-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102015213940 A1	26-01-2017	DE 102015213940 A1	26-01-2017
		EP 3325597 A1	30-05-2018
		WO 2017013159 A1	26-01-2017
DE 102015213938 A1	26-01-2017	DE 102015213938 A1	26-01-2017
		EP 3325592 A1	30-05-2018
		US 2018142191 A1	24-05-2018
		WO 2017013162 A1	26-01-2017
DE 4232170 A1	31-03-1994	AT 194012 T	15-07-2000
		CA 2145663 A1	14-04-1994
		DE 4232170 A1	31-03-1994
		DK 0662117 T3	23-10-2000
		EP 0662117 A1	12-07-1995
		ES 2148239 T3	16-10-2000
		GR 3033851 T3	31-10-2000
		JP H08501598 A	20-02-1996
		PT 662117 E	29-12-2000
		WO 9407981 A1	14-04-1994
US 5691293 A	25-11-1997	AT 160169 T	15-11-1997
		CZ 9502531 A3	15-05-1996
		DE 4315048 A1	06-10-1994
		DK 0692020 T3	27-07-1998
		EP 0692020 A1	17-01-1996
		ES 2110742 T3	16-02-1998
		PL 310951 A1	08-01-1996
		US 5691293 A	25-11-1997
		WO 9423011 A1	13-10-1994
DE 102013225920 A1	18-06-2015	DE 102013225920 A1	18-06-2015
		EP 3080242 A1	19-10-2016
		ES 2691557 T3	27-11-2018
		WO 2015086761 A1	18-06-2015

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 662117 B1 [0004]
- EP 692020 B1 [0004]