

(19)



(11)

EP 2 576 753 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.07.2017 Patentblatt 2017/27

(51) Int Cl.:
C11D 3/386^(2006.01) C11D 3/20^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11723306.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/057180

(22) Anmeldetag: **05.05.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/147665 (01.12.2011 Gazette 2011/48)

(54) **MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL**
AUTOMATIC DISHWASHING COMPOSITION
DÉTERGENT POUR LAVE-VAISSELLE

(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

- **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)
- **MÜLLER, Sven**
47051 Duisburg (DE)

(30) Priorität: **27.05.2010 DE 102010029348**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.2013 Patentblatt 2013/15

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-96/41859 DE-A1-102007 006 629
GB-A- 1 354 761 US-A- 3 634 266
US-A- 3 676 374 US-A- 3 819 528

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

- **DATABASE WPI Week 200860 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-K12243 XP000002656885, & JP 2008 127490 A (DIVERSEY IP INT BV) 5. Juni 2008 (2008-06-05)**

(72) Erfinder:
• **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
• **SENDOR-MÜLLER, Dorota**
40589 Düsseldorf (DE)
• **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
• **KESSLER, Arnd**
40789 Monheim am Rhein (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 576 753 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf flüssige Reinigungsmittel, insbesondere flüssige maschinelle Geschirrspülmittel, die Amylase Zubereitungen enthalten, welche durch Calciumlactat stabilisiert werden.

[0002] Der Einsatz von Enzymen zur Steigerung der Wasch- und Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist seit Jahrzehnten im Stand der Technik etabliert. Insbesondere hydrolytische Enzyme wie Proteasen, Amylasen oder Lipasen sind wegen ihrer unmittelbar reinigenden Wirkung Bestandteil zahlreicher Textil- oder Geschirrrreinigungsmittel.

[0003] Proteasen, insbesondere Serin-Proteasen, zu denen erfindungsgemäß auch die Subtilasen gerechnet werden, dienen dem Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Unter den Wasch- und Reinigungsmittelproteasen nehmen Subtilasen aufgrund ihrer günstigen enzymatischen Eigenschaften wie Stabilität oder pH-Optimum eine herausragende Stellung ein. Aus der Enzymklasse der Amylasen sind insbesondere die α -Amylasen weit verbreitet. α -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren interne α -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren.

[0004] Die für den Endverbraucher entscheidende Reinigungswirkung der in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Enzyme wird neben der Enzymstruktur in wesentlichem Maße auch durch die Art der Konfektionierung dieser Enzyme und ihrer Stabilisierung gegen Umwelteinflüsse bestimmt.

[0005] Wasch- und reinigungsaktive Enzyme werden sowohl in fester als auch in flüssiger Form konfektioniert. Zur Gruppe der festen Enzymzubereitungen zählen insbesondere die aus mehreren Inhaltsstoffen bestehenden Enzymgranulate, die ihrerseits vorzugsweise in feste Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Flüssige oder gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im Gegensatz hierzu häufig flüssige Enzymzubereitungen, wobei diese, anders als die Enzymgranulate gegen äußere Einflüsse weit weniger geschützt sind.

[0006] Zur Erhöhung der Stabilität derartiger Enzym-haltiger flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel wurden eine Reihe unterschiedlicher Schutzmaßnahmen vorgeschlagen. So lehrt beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 2 038 103 (Henkel) die Stabilisierung von Enzym-haltigen Geschirrspülmitteln durch Sacharide, während in dem europäischen Patent EP 646 170 B1 (Procter & Gamble) Propylenglykol zur Enzymstabilisierung in flüssigen Reinigungsmitteln offenbart wird.

[0007] Als reversible Proteaseinhibitoren sind im Stand der Technik Polyole, insbesondere Glycerin und 1,2-Propylenglycol beschrieben. Eine entsprechende technische Offenbarung findet sich beispielsweise in der internationalen Anmeldung WO 02/08398 A2 (Genencor).

[0008] Die Stabilisierung von Enzymen in wässrigen Reinigungsmitteln mittels Calciumformiat, Calciumacetat oder Calciumpropionat beschreibt das US amerikanische Patent 4,318, 818 (Procter & Gamble).

[0009] Den Einsatz von Milchsäuresalzen zur Enzymstabilisierung beschreibt die US amerikanische Patentanmeldung US 2006/128588 (Dow Chemical).

[0010] In der US 3634266 werden wässrige, flüssige Reinigungszusammensetzungen enthaltend Tensiden, Amylase und Calciumlactat beschrieben.

[0011] Die JP 2006-315418 beschreibt wässrige, flüssige Reinigungsmittel mit Tensiden, Amylasen, organischen Säuren, wie Milchsäure, und Calciumsalzen.

[0012] US3819528 offenbart wässrige Zusammensetzungen mit Amylase, Calciumsalz und Glykol.

[0013] Die US-Patentschrift US 3676374 betrifft flüssige enzymhaltige Reinigungsmittel, umfassend unter anderem Alkylsulfonate, mit einer erwünschten Enzymaktivität nach Lagerung.

[0014] Eine zweite Gruppe bekannter Stabilisatoren bilden Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester. Darunter sind vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren zu erwähnen, insbesondere 4-Formylphenyl-Boron-säure (4-FPBA) beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Letztgenannte Verbindungen als Enzymstabilisatoren sind beispielsweise offenbart in der internationalen Patentanmeldung WO 96/41859 A1 (Novo Nordisk). Allerdings weisen beispielsweise Borsäuren und Borsäurederivate oftmals den Nachteil auf, dass sie mit anderen Inhaltsstoffen einer Zusammensetzung, insbesondere Wasch- bzw. Reinigungsmittelinhaltsstoffen, unerwünschte Nebenprodukte bilden, so dass diese in den betreffenden Mitteln nicht mehr für den erwünschten Reinigungszweck zur Verfügung stehen oder sogar als Verunreinigung auf dem Waschgut zurückbleiben. Ferner werden Borsäuren bzw. Borate unter Umweltaspekten als nachteilig betrachtet.

[0015] Die bisher aufgefundenen und im Stand der Technik beschriebenen Methoden zur Stabilisierung von Enzymen sind in Abhängigkeit von der chemischen Natur der Stabilisatoren nicht in jeder Reinigungsmittelformulierung einsetzbar und können hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung nicht immer ausreichend. Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung bestand daher in der Bereitstellung eines verbesserten Stabilisierungsmittels für Enzyme sowie eines Enzymhaltigen Reinigungsmittels mit erhöhter Enzymstabilität. Es wurde gefunden, dass flüssige, wässrige Amylase Zubereitungen durch den Zusatz von Calciumlactat in überraschender Weise stabilisiert werden können.

[0016] Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist ein flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend

- a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
- b) mindestens eine Amylase Zubereitung
- c) mindestens eine Ca²⁺ Ionen-Quelle
- d) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz

5

dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein Alditol, vorzugsweise Sorbitol enthält, wobei der Gewichtsanteil des Alditols am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 3,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

[0017] Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist ein flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend

10

- a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
- b) mindestens eine Amylase Zubereitung
- c) mindestens eine Ca²⁺ Ionen-Quelle
- d) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz

15

dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, wobei mindesten ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether ausgewählt ist, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

20

[0018] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen enthalten als ihren ersten wesentlichen Bestandteil mindestens eine Amylase Zubereitung.

[0019] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

25

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungsmittel enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 0,001 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 4,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,05 und 3,0 Gew.-% Amylase Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittel, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht zwischen 0,075 und 2,0 Gew.-% Amylase Zubereitungen enthalten.

30

[0021] Neben der Amylase können die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel weiteres wasch- oder reinigungsaktives Enzym enthalten. Der Gewichtsanteil aller wasch- oder reinigungsaktiven Enzym Zubereitungen am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise zwischen 1,0 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,5 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2,5 und 8 Gew.-%.

35

[0022] Zu den mit besonderem Vorzug eingesetzten Enzymen zählen dabei insbesondere Proteasen. Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN¹ und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

40

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Reinigungsmittel enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 0,002 und 7,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 6,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% Protease Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden Reinigungsmittel, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht zwischen 0,2 und 4,0 Gew.-% Protease Zubereitungen enthalten.

[0024] Wasch- oder reinigungsaktive Amylasen und Proteasen 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.

45

[0025] 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 Chemikalienundurchlässigen 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.

50

55

[0026] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes

Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0027] 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.

[0028] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0029] Die erfindungsgemäßen Mittel können Cellulasen enthalten.

[0030] 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.

[0031] 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 (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0032] Bevorzugt werden mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease Zubereitungen und/oder Amylase Zubereitungen eingesetzt.

[0033] Ein zweiter wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ist die Ca^{2+} Ionen-Quelle. Als besonders bevorzugte und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittel besonders wirksame Ca-Ionenquellen haben sich die organischen Calciumsalze erwiesen. Der Gewichts-anteil der organischen Calciumsalze am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel kann in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich solche Reinigungsmittel als besonders stabil erwiesen, - die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-% Ca^{2+} Ionen aus Calciumsalzen enthalten.

[0034] Ein weiterer wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer Reinigungsmittel ist die Milchsäure bzw. ein Milchsäuresalz. Bevorzugte Milchsäuresalze sind die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle. Der Gewichtsanteil der Milchsäure bzw. des Milchsäuresalzes am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,25 bis 2,5 Gew.-%.

[0035] Es ist besonders bevorzugt, Calciumlactat als gemeinsame Quelle für Ca^{2+} Ionen und Milchsäure einzusetzen. Flüssige Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel Calciumlactat enthält, wobei der Gewichtsanteil des Calciumlactats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,25 bis 2,5 Gew.-% beträgt, werden daher erfindungsgemäß bevorzugt.

[0036] Ein bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend

- a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
- b) mindestens eine Amylase Zubereitung
- c) Calciumlactat

dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein Alditol, vorzugsweise Sorbitol enthält, wobei der Gewichtsanteil des Alditols am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 3,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

[0037] Die Zusammensetzung einiger weiterer bevorzugter erfindungsgemäßer Reinigungsmittel kann den folgenden Tabellen entnommen werden (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 1

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0

EP 2 576 753 B1

(fortgesetzt)

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 2

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0038] Als einen hinsichtlich der Stabilität der Enzym Zubereitungen bevorzugten Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ein organisches Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel stammen aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanol, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmonon-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Der Gewichtsanteil dieser organischen Lösungsmittel am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5,0 Gew.-%.

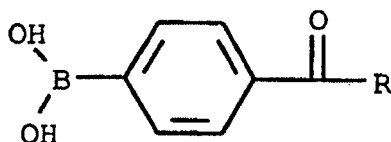
[0039] Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der Reinigungsmittel besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist das Glycerin sowie das 1,2 Propylenglykol.

[0040] Flüssige Reinigungsmittel die mindestens ein Polyol, vorzugsweise aus der Gruppe Glycerin und 1,2-Propylenglycol enthalten, wobei der Gewichtsanteil des Polyols am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 und 8,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 und 5,0 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0041] Ein zweiter Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ist ein Zuckeralkohol (Alditol). Die Gruppe der Alditole umfasst nichtcyclische Polyole der Formel $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$. Zu den Alditolen zählen beispielsweise Mannit (Mannitol), Isomalt, Lactit, Sorbit (Sorbitol) und Xylit (Xylitol), Threit, Erythrit und Arabit. Als in Bezug auf die Enzymstabilität besonders vorteilhaft hat sich das Sorbitol erwiesen. Der Gewichtsanteil des Zuckeralkohols am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 3,0 bis 6,0 Gew.-%.

[0042] Flüssiges Reinigungsmittel, die mindestens ein Alditol, vorzugsweise Sorbitol enthalten, wobei der Gewichtsanteil des Alditols am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 3,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0043] Ein dritter bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ist die Borsäure bzw. das Borsäurederivat. Neben der Borsäure werden dabei vorzugsweise insbesondere die 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 (4-FPBA), beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitung besonders wirksames Borsäurederivat ist 4-Formylphenyl-Boronsäure. Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



umfasst, in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C₁-C₆ Alkyl-, eine substituierte C₁-C₆ Alkyl-, eine C₁-C₆ Alkenyl oder eine substituierte C₁-C₆ Alkenyl-Gruppe steht, wobei 4-Formyl-phenylboronsäure besonders bevorzugt wird und der Gewichtsanteil des Phenylboronsäure-Derivats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% beträgt.

[0044] Die flüssigen Reinigungsmittel können neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen enthalten, wobei Substanzen aus der Gruppe der Tenside, Gerüststoffe, Polymere, Glas-korrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger bevorzugt werden. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

[0045] Die Zusammensetzung einiger weiterer bevorzugter erfindungsgemäßer Reinigungsmittel kann den folgenden Tabellen entnommen werden (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 3

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 4

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 5

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0046] Ein bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind die nichtionischen Tenside, wobei

EP 2 576 753 B1

nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

bevorzugt sind.

[0047] Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Enzym-haltiger Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

[0048] Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylreste kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

[0049] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, 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.

[0050] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, 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.

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.

[0051] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$, 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 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH(CH}_3\text{)}_2$, vorzugsweise jedoch für $-\text{CH}_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0052] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{R}^2$, 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-, isoPropyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ 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, $-\text{CH}_3$ 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.

[0053] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0054] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OR}^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1

EP 2 576 753 B1

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

[0055] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tensid der allgemeine Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-R² erwiesen, in der

- 5 - R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder-Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- 10 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

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

[0056] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher flüssige Reinigungsmittel, enthaltend

- 15 a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
- b) mindestens eine Amylase Zubereitung
- c) mindestens eine Ca²⁺ Ionen-Quelle
- 20 d) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz,

dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, wobei mindesten ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether ausgewählt ist, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

25 **[0057]** Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können neben den zuvor beschriebenen nichtionischen Tensiden weitere Tenside, insbesondere amphotere Tenside enthalten. Der Anteil anionischer Tenside am Gesamtgewicht der Reinigungsmittel ist jedoch vorzugsweise begrenzt. So sind bevorzugte flüssige Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel bezogen auf sein Gesamtgewicht weniger als 5, 0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere kein Aniontensid

30 enthält. Auf den Einsatz von anionischen Tensiden wird dabei insbesondere zur Vermeidung einer übermäßigen Schaumentwicklung verzichtet.

Tabelle 6

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
35 Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
40 Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 7

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
45 Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
50 Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Aniontensid	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
55 Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70

EP 2 576 753 B1

(fortgesetzt)

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 8

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Aniontensid	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 9

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Aniontensid	< 5,0	< 3,0	< 1,0	< 1,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0058] Ein weiterer bevorzugter Bestandteil erfindungsgemäßer Reinigungsmittel sind Komplexbildner. Besonders bevorzugte Komplexbildner sind die Phosphonate. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0059] Eie im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung A enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

EP 2 576 753 B1

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

[0060] Besonders bevorzugt werden Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen A, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0061] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten.

[0062] Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, enthält, wobei der Gewichtsanteil des Phosphonats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,1 und 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 und 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 und 3,0 Gew.-% beträgt.

Tabelle 10

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Ca Ionenquelle	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Milchsäure(salz)	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 11

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 12

	rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 13

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0063] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten weiterhin vorzugsweise Gerüststoff. Zu den Gerüststoffe zählen dabei insbesondere die Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

[0064] Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) bzw. Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) für die erfindungsgemäßen Mittel die größte Bedeutung.

[0065] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in dem flüssigen Reinigungsmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Pentakaliumtriphosphat, wobei der Gewichtsanteil des Phosphats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 5,0 und 40, Gew.-%, bevorzugt 10 und 30 Gew.-% und insbesondere 12 und 25 Gew.-% beträgt.

[0066] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0067] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrioltriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0068] Mit besonderem Vorzug wird als Gerüstsubstanz die Citronensäure oder Salze der Citronensäure eingesetzt.

[0069] Eine weitere besonders bevorzugte Gerüstsubstanz ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA).

[0070] Als Gerüststoffe sind weiter 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.

[0071] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0072] 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.

[0073] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative

Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0074] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate.

[0075] Zur Verbesserung der Reinigungsleistung und/oder zur Einstellung der Viskosität enthalten bevorzugte flüssige Reinigungsmittel mindestens ein hydrophob modifiziertes Polymer, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes Carbonsäuregruppen-haltiges Polymer, wobei der Gewichtsanteil des hydrophob modifizierten Polymers am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 8,0 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

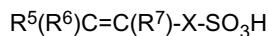
[0076] In Ergänzung zu den zuvor beschriebenen Gerüststoffen können in dem Reinigungsmittel reinigungsaktive Polymere enthalten sein. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Polymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 12 Gew.-%.

[0077] Als reinigungsaktive Polymere werden vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere aus der Gruppe der copolymeren Polysulfonate, eingesetzt. Diese copolymeren Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0078] 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.

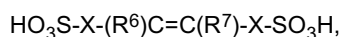
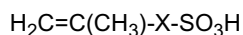
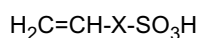
[0079] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0080] 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(CH₂CH₃)-

[0081] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

[0082] 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.

[0083] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0084] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol⁻¹ aufweisen.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0086] Reinigungsmittel, enthaltend ein Copolymer, umfassend

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

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

[0087] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹R²C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0088] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α-Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂-α-Olefin, 2-Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0089] Der Gewichtsanteil der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 10 Gew.-%.

Tabelle 14

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	10 bis 30	12 bis 25	12 bis 25
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

EP 2 576 753 B1

Tabelle 15

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Sulfonsäure-haltiges Copolymer	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Tabelle 16

	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4
Amylase-Zubereitung	0,001 bis 5,0	0,01 bis 4,0	0,05 bis 3,0	0,075 bis 2,0
Calciumlactat	0,05 bis 10	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,25 bis 2,5
Sorbitol	1,0 bis 10	2,0 bis 8,0	2,0 bis 8,0	3,0 bis 6,0
4-Formylphenyl-Boronsäure	0,001 bis 2,0	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,5	0,01 bis 1,0
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	10 bis 30	12 bis 25	12 bis 25
Sulfonsäure-haltiges Copolymer	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10
Phosphonat	0,1 bis 8,0	0,1 bis 8,0	0,2 bis 5,0	0,5 bis 3,0
Hydroxymischether	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
Wasser	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70	20 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0090] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr unter Einsatz eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels.

[0091] Die Dosierung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels in die Reinigungsflotte kann beispielsweise mittels der Dosierkammer in der Tür oder einen zusätzlichen Dosierbehälter im Innenraum der Geschirrspülmaschine erfolgen. Alternativ kann das Reinigungsmittel auch direkt auf das verschmutzte Geschirr oder auf eine der Innenwände der Geschirrspülmaschine, beispielsweise die Innenseite der Tür aufgebracht werden.

[0092] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Innenraum einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine. Das Reinigungsprogramm kann bei einer Geschirrspülmaschine in der Regel vor Durchführung des Geschirrspülverfahrens durch den Verbraucher gewählt und festgelegt werden. Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reinigungsprogramm der Geschirrspülmaschine umfasst dabei mindestens einen Vorspülgang und einen Reinigungsgang. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Reinigungsprogramme, die weitere Reinigungs- oder Spülgänge, beispielsweise einen Klarspülgang umfassen.

[0093] Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorzug Bestandteil eines Reinigungsprogramms, umfassend einen Vorspülgang, einen Reinigungsgang sowie einen Klarspülgang. Die Reinigungsprogramme von automatischen Geschirrspülmaschinen können sich hinsichtlich ihrer Dauer, ihres Wasserverbrauchs und der Temperatur der Reinigungsflotte unterscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Verbindung mit solchen Reinigungsprogrammen eingesetzt, bei denen die Waschflotte im Verlauf des Reinigungsgangs erwärmt wird.

[0094] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Reinigungsgang, in dessen Verlauf das erfindungsgemäße Reinigungsmittel in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird dadurch gekennzeichnet, dass in seinem Verlauf die Temperatur der Reinigungsflotte auf Werte oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 40°C und insbesondere oberhalb 50°C ansteigt.

EP 2 576 753 B1

[0095] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahrens ergeben sich mutatis mutandis aus der bisherigen Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, auf die zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle verwiesen wird.

5 Beispiele

[0096] Die folgenden zwei Reinigungsmittelrezepturen V1 und E1 wurden bereitgestellt:

10

	V1 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	18,8	8,8
Natriumcarbonat	5,0	5,0
Sorbitol	7,2	7,2
15 Polycarboxylat ¹⁾	2,5	0,4
Polycarboxylat ²⁾	7,5	7,5
KOH	2,4	0,7
20 Hydroxymischether	2,0	2,0
1,2 Propylenglykol	0,9	0,9
Amylase-Zubereitung	0,75	0,75
Protease-Zubereitung	0,9	0,9
25 Phosphonat	2,5	0,8
Calciumlactat	--	0,5
Misc (Farbstoff, Duftstoff, Wasser etc)	Add 100	Add 100
1) Hydrophob modifiziertes Polycarboxylat 2) Hydrophbo modifiziertes Polysulfonat		

30

Für beide Reinigungsmittel V1 und E1 wurde die Reinigungsleistung nach der IKW Methode bestimmt (Miele G 698 SC, 50°C Normal, 21°dH).

35

[0097] Die Bestimmung der Reinigungsleistung erfolgt ohne Lagerung sowie nach vierwöchiger Lagerung für die Anschmutzungen Tee, Milch, Hackfleisch, Eigelb, Haferflocken und Stärke (10 = vollständige Reinigung; 0 = keine Reinigung):

40

	V1	E1	V1	E1
	Ohne Lagerung		Nach 4 Wochen Lagerung	
Tee	3,7	3,6	3,2	3,2
45 Eigelb	4,4	4,6	3,9	4,8
Milch	7,6	7,8	7,2	7,2
Hackfleisch	10,0	10,0	10,0	10,0
Haferflocken	7,7	8,0	0,2	7,2
50 Stärke	9,1	9,5	0,0	7,9

55

[0098] Wie diesen experimentellen Ergebnissen zu entnehmen, weist das durch den Zusatz von Calciumlactat stabilisierte Reinigungsmittel insbesondere nach Lagerung an den für die Amylase relevanten Anschmutzungen deutlich bessere Reinigungsergebnisse auf als das Calciumlactat-freie Reinigungsmittel.

[0099] Für beide Reinigungsmittel V1 und E1 wurde die Reinigungsleistung nach der IKW Methode bestimmt (Miele G 698 SC, 50°C Normal, 21 °dH).

[0100] Die Bestimmung der Reinigungsleistung erfolgt ohne Lagerung sowie nach vierwöchiger Lagerung für die

EP 2 576 753 B1

Anschmutzungen Tee, Milch, Hackfleisch, Eigelb, Haferflocken und Stärke (10 = vollständige Reinigung; 0 = keine Reinigung):

5
10
15

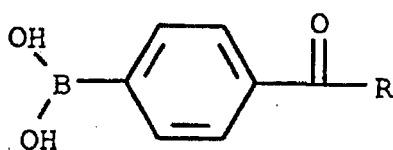
	V1	E1	V1	E1
	Ohne Lagerung		Nach 4 Wochen Lagerung	
Tee	3,7	3,6	3,2	3,2
Eigelb	4,4	4,6	3,9	4,8
Milch	7,6	7,8	7,2	7,2
Hackfleisch	10,0	10,0	10,0	10,0
Haferflocken	7,7	8,0	0,2	7,2
Stärke	9,1	9,5	0,0	7,9

[0101] Wie diesen experimentellen Ergebnissen zu entnehmen, weist das durch den Zusatz von Calciumlactat stabilisierte Reinigungsmittel insbesondere nach Lagerung an den für die Amylase relevanten Anschmutzungen deutlich bessere Reinigungsergebnisse auf als das Calciumlactat-freie Reinigungsmittel.

Patentansprüche

- 25 1. Flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend
- a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
 - b) mindestens eine Amylase Zubereitung
 - c) mindestens eine Ca^{2+} Ionen-Quelle
 - d) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz,
- 30
- dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel mindestens ein Alditol, vorzugsweise Sorbitol enthält, wobei der Gewichtsanteil des Alditols am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 3,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.
- 35
2. Flüssiges Reinigungsmittel, enthaltend
- a) 20 bis 70 Gew.-% Wasser
 - b) mindestens eine Amylase Zubereitung
 - c) mindestens eine Ca^{2+} Ionen-Quelle
 - d) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz,
- 40
- dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, wobei mindesten ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether ausgewählt ist, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.
- 45
3. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des aktiven Proteins der Amylase Zubereitung am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels zwischen 0,001 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 4,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 3,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,075 und 2,0 Gew.-% beträgt.
- 50
4. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Reinigungsmittel Calciumlactat enthält, wobei der Gewichtsanteil des Calciumlactats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,25 bis 2,5 Gew.-% beträgt.
- 55
5. Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reini-

5 gungsmittel ein Phenylboronsäure-Derivat mit der Strukturformel



- 10 umfasst, in der R für Wasserstoff, eine Hydroxyl-, eine C₁-C₆ Alkyl-, eine substituierte C₁-C₆ Alkyl-, eine C₁-C₆ Alkenyl oder eine substituierte C₁-C₆ Alkenyl-Gruppe steht, wobei 4-Formyl-phenylboronsäure besonders bevorzugt wird und der Gewichtsanteil des Phenylboronsäure-Derivats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% beträgt.
- 15 **6.** Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel mindestens einen Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, enthält, wobei der Gewichtsanteil des Phosphonat am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,1 und 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 und 5,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 und 3,0 Gew.-% beträgt.
- 20 **7.** Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel mindestens einen Gerüststoff aus der Gruppe der Phosphate, vorzugsweise Pentakaliumtriphosphat, enthält, wobei der Gewichtsanteil des Phosphats am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 5,0 und 40, Gew.-%, bevorzugt 10 und 30 Gew.-% und insbesondere 12 und 25 Gew.-% beträgt.
- 25 **8.** Flüssiges Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel mindestens ein hydrophob modifiziertes Polymer, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes Carbonsäuregruppen-haltiges Polymer, enthält, wobei der Gewichtsanteil des hydrophob modifizierten Polymers am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 8,0 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 6,0 Gew.-% beträgt.
- 30 **9.** Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der vorherigen Ansprüche.

35 Claims

1. A liquid cleaning agent, containing

- 40 a) 20 to 70 wt.% water
 b) at least one amylase preparation
 c) at least one Ca²⁺ ion source
 d) lactic acid or a lactic acid salt,

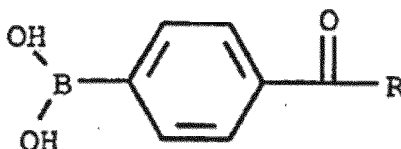
45 **characterized in that** the cleaning agent contains at least one alditol, preferably sorbitol, the proportion by weight of the alditol based on the total weight of the cleaning agent being preferably 1.0 to 10 wt.%, more preferably 2.0 to 8.0 wt.% and in particular 3.0 to 6.0 wt.%.

2. A liquid cleaning agent, containing

- 50 a) 20 to 70 wt.% water
 b) at least one amylase preparation
 c) at least one Ca²⁺ ion source
 d) lactic acid or a lactic acid salt,

55 **characterized in that** the cleaning agent contains at least one non-ionic surfactant, at least one non-ionic surfactant being selected from the group of hydroxy mixed ethers, the proportion by weight of the non-ionic surfactant based on the total weight of the cleaning agent being preferably 0.5 to 10 wt.%, more preferably 1.0 to 8.0 wt.% and in particular 2.0 to 6.0 wt.%.

3. The liquid cleaning agent according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the proportion by weight of active protein in the amylase preparation based on the total weight of the cleaning agent is between 0.001 and 5.0 wt.%, preferably between 0.01 and 4.0 wt.%, more preferably between 0.05 and 3.0 wt.% and in particular between 0.075 and 2.0 wt.%.
4. The liquid cleaning agent according to one of preceding claims, **characterized in that** the liquid cleaning agent contains calcium lactate, the proportion by weight of the calcium lactate based on the total weight of the cleaning agent being preferably 0.05 to 10 wt.%, more preferably 0.1 to 8.0 wt.%, particularly preferably 0.2 to 5.0 wt.% and in particular 0.25 to 2.5 wt.%.
5. The liquid cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent comprises a phenylboronic acid derivative having the structural formula



in which R represents hydrogen, a hydroxyl group, a C₁-C₆ alkyl group, a substituted C₁-C₆ alkyl group, a C₁-C₆ alkenyl group or a substituted C₁-C₆ alkenyl group, 4-formylphenylboronic acid being particularly preferable and the proportion by weight of the phenylboronic acid derivative based on the total weight of the cleaning agent being preferably 0.001 to 2 wt.%, more preferably 0.01 to 1.5 wt.% and in particular 0.1 to 1 wt.%.

6. The liquid cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent contains at least one complexing agent from the group of phosphonates, preferably 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate, the proportion by weight of the phosphonate based on the total weight of the cleaning agent being preferably 0.1 and 8.0 wt.%, more preferably 0.2 and 5.0 wt.% and in particular 0.5 and 3.0 wt.%.
7. The liquid cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent contains at least one builder from the group of phosphates, preferably pentapotassium triphosphate, the proportion by weight of the phosphate based on the total weight of the cleaning agent preferably being 5.0 and 40 wt.%, more preferably 10 and 30 wt.% and in particular 12 and 25 wt.%.
8. The liquid cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent contains at least one hydrophobically modified polymer, preferably a hydrophobically modified polymer containing carboxylic acid groups, the proportion by weight of the hydrophobically modified polymer based on the total weight of the cleaning agent preferably being 0.1 to 10 wt.%, more preferably between 0.2 and 8.0 wt.% and in particular 0.4 to 6.0 wt.%.
9. A method for automatically cleaning dishes using an automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims.

Revendications

1. Agent détergent liquide comprenant

- a) 20 à 70 % en poids d'eau
- b) au moins une préparation d'amylase
- c) au moins une source d'ions Ca²⁺
- d) de l'acide lactique ou un sel d'acide lactique,

caractérisé en ce que l'agent détergent contient au moins un alditol, de préférence du sorbitol, dans lequel la proportion en poids de l'alditol dans le poids total de l'agent détergent est de préférence de 1,0 à 10 % en poids, préférablement de 2,0 à 8,0 % en poids et en particulier de 3,0 à 6,0 % en poids.

2. Agent détergent liquide comprenant

- a) 20 à 70 % en poids d'eau
 b) au moins une préparation d'amylase
 c) au moins une source d'ions Ca^{2+}
 d) de l'acide lactique ou un sel d'acide lactique,

5

caractérisé en ce que l'agent détergent contient au moins un tensio-actif non ionique, au moins un tensio-actif non ionique étant choisi dans le groupe des hydroxyéthers mélangés, dans lequel la proportion en poids du tensio-actif non ionique dans le poids total de l'agent détergent est de préférence de 0,5 à 10 % en poids, préférablement de 1,0 à 8,0 % en poids et en particulier de 2,0 à 6,0 % en poids.

10

3. Agent détergent liquide selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la proportion en poids des protéines activées de la préparation d'amylase dans le poids total de l'agent détergent est comprise entre 0,001 et 5,0 % en poids, de préférence entre 0,01 et 4,0 % en poids, préférablement entre 0,5 et 3,0 % en poids et en particulier entre 0,075 et 2,0 % en poids.

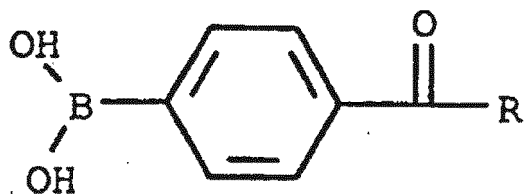
15

4. Agent détergent liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent détergent liquide contient du lactate de calcium, la proportion en poids du lactate de calcium dans le poids total de l'agent détergent étant de préférence de 0,05 à 10 % en poids, préférablement de 0,1 à 8,0 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,2 à 5,0 % en poids et en particulier de 0,025 à 2,5 % en poids.

20

5. Agent détergent liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent détergent contient un dérivé d'acide phénylboronique ayant une structure de formule

25



30

dans laquelle R représente l'hydrogène, un alcényle hydroxyle, un alkylalcényle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, un alkylalcényle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ substitué, un alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou un groupe alcényle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ substitué, l'acide 4-formyl-phényl-boronique étant particulièrement préféré et la proportion en poids du dérivé d'acide phénylboronique dans le poids total de l'agent détergent étant de préférence de 0,001 à 2 % en poids, préférablement de 0,01 à 1,5 % en poids et en particulier de 0,1 à 1 % en poids.

35

6. Agent détergent liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent détergent contient au moins un agent complexant choisi parmi le groupe des phosphonates, de préférence le 1-hydroxyéthane-1,1-disphosphonate, la proportion en poids du phosphonate dans le poids total de l'agent détergent étant comprise de préférence 0,1 et 8,0 % en poids, préférablement 0,2 et 5,0 % en poids et en particulier 0,5 et 3,0 % en poids.

40

7. Agent détergent liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent détergent contient au moins un adjuvant du groupe des phosphates, de préférence le triphosphate pentasodique, la proportion en poids du phosphate dans le poids total de l'agent détergent étant comprise de préférence 5,0 et 40 % en poids, préférablement 10 et 30 % en poids et en particulier 12 et 25 % en poids.

45

8. Agent détergent liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent détergent contient au moins un polymère à modification hydrophobe, de préférence un polymère à modification hydrophobe contenant un groupe d'acide carboxylique, la proportion en poids du polymère à modification hydrophobe dans le poids total de l'agent détergent étant de préférence de 0,1 à 10 % en poids, préférablement entre 0,2 et 8,0 % en poids et en particulier de 0,4 à 6,0 % en poids.

50

9. Procédé pour le lavage de la vaisselle en machine utilisant un produit de lavage de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes.

55

EP 2 576 753 B1

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

- DE 2038103, Henkel [0006]
- EP 646170 B1 [0006]
- WO 0208398 A2, Genencor [0007]
- US 4318818 A, Procter & Gamble [0008]
- US 2006128588 A, Dow Chemical [0009]
- US 3634266 A [0010]
- JP 2006315418 A [0011]
- US 3819528 A [0012]
- US 3676374 A [0013]
- WO 9641859 A1, Novo Nordisk [0014]