(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 325 591 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.09.2020 Patentblatt 2020/36

(21) Anmeldenummer: **16741024.0**

(22) Anmeldetag: **20.07.2016**

(51) Int Cl.:
C11D 1/66 *(2006.01)* ***C11D 1/825*** *(2006.01)*
C11D 11/00 *(2006.01)* ***C11D 17/00*** *(2006.01)*
C11D 1/72 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/067265

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/013161 (26.01.2017 Gazette 2017/04)

(54) **MEHRPHASIGES GESCHIRRSPÜLMITTEL UMFASSEND EINEN TENSID-KERN**

MULTIPHASE DISHWASHING DETERGENT COMPRISING A SURFACTANT CORE

PRODUIT POUR LAVE-VAISSELLE MULTIPHASE À NOYAU TENSIOACTIF

(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

(30) Priorität: **23.07.2015 DE 102015213939**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.2018 Patentblatt 2018/22

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

(72) Erfinder:
- **VOCKENROTH, Inga Kerstin**
  40597 Düsseldorf (DE)
- **MATULLA, David**
  40723 Hilden (DE)
- **KURTH, Oliver**
  40764 Langenfeld (DE)
- **BLANK, Volker**
  51375 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 669 438
EP-A1- 1 746 151
EP-A1- 1 845 153
EP-A1- 2 071 018
EP-A1- 2 392 639
DE-A1- 19 961 367

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).

EP 3 325 591 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein festes, mehrphasiges Geschirrspülmittel umfassend mindestens zwei Phasen sowie die Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Verwendung eines solchen Geschirrspülmittels.

[0002] Hersteller maschineller Geschirrspülmittel werben mit immer effizienteren und damit nachhaltigeren Geschirrspülmitteln, insbesondere im Hinblick auf den Wasser- und Energieverbrauch. Damit einhergehend werden Spülprogramme mit immer niedrigeren Spültemperaturen angeboten und verwendet. Hohe Temperaturen im Reinigungsgang wirken sich günstig auf die Fettentfernung aus, da hierbei Speisefette verflüssigt und damit besser emulgiert werden können. Niedrigere Spültemperaturen führen im Geschirrspüler zu einer Akkumulation von Speisefettresten im Spülmaschinensumpf/filter.

[0003] Kunden bevorzugen ästhetisch ansprechende Reinigungsmittel. Insbesondere gepresste Pulverphasen, aus denen insbesondere Geschirrspültabs bestehend, genügen den ästhetischen Ansprüchen der Kunden nicht.

[0004] Die Patentanmeldung EP2071018 A1 beschreibt Geschirrspülmittel mit einer zweiten Phase, welche nicht endgruppenverschlossene, polyoxyalkylierte nichtionische Tenside umfasst.

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Geschirrspülmittel bereitzustellen, dessen Zusammensetzung auch bei niedrigen Spültemperaturen eine effiziente Entfernung von Speisefettresten aus der Spülmaschine gewährleistet und gleichzeitig eine gegenüber aktuellen Geschirrspülmitteln, insbesondere Tabs aus gepressten Pulverphasen, ansprechendere Ästhetik aufweist.

[0006] Wie nun überraschenderweise gefunden wurde, kann durch den Einsatz einer Tensidschmelze aus nichtionischen Tensiden im Vergleich zu aktuellen Formulierungen das Fett vom Filter der Spülmaschine effizienter entfernt werden. Darüber hinaus kann die Bereitstellung der Tensidschmelze in Form eines Tensidkerns, der in eine Kernmulde eines Geschirrspültabs aus gepresstem Pulver eingefügt wird, zu einer optisch ansprechenden Tablette führen.

[0007] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein Geschirrspülmittel umfassend mindestens eine erste feste, kompaktierte Phase und mindestens eine zweite Phase, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine zweite Phase eine Tensidschmelze ist, umfassend 10-100 Gew.-%, vorzugsweise 20-100 %, noch bevorzugter 50-100 Gew.-% Tensid(e), umfassend nichtionische Tenside, wobei die in der mindestens einen zweiten Phase enthaltenen nichtionischen Tenside nicht endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$ sind, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und wobei x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 25 und 50 steht und die mindestens eine zweite Phase zusätzlich zu den nicht endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotensiden, mindestens ein endgruppenverschlossenes Niotensid der Formel $R^{1'}O[CH_2CH_2O]_xR^{2'}$ enthält, wobei $R^{1'}$ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, $R^{2'}$ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 50 steht.

[0008] In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zum maschinellen Reinigen von Geschirr.

[0009] In einem letzten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung angewendet wird.

[0010] Unter einem Geschirrspülmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Waschen oder Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Geschirr, eignen. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten detailliert beschrieben.

[0011] 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.

[0012] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

[0013] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel umfasst mindestens zwei Phasen, wobei die erste Phase fest und kompaktiert ist und die zweite Phase eine Tensidschmelze ist. Als "Schmelze" wird dabei eine unter Einwirkung erhöhter

Temperaturen (z.B. > 50 °C oder >60 °C) verflüssigte Zusammensetzung bezeichnet, die bei Erkalten auf Raumtemperatur wieder erstarrt und eine feste Form ausbildet.

[0014] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine erste Phase eindeutig von der wenigstens einen zweiten Phase zu unterschieden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine erste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr zweite Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0015] Die Phasen sind typischerweise räumlich voneinander getrennt. Das kann in verschiedenen Ausführungsformen derart erfolgen, dass sie, wenn eine oder beide der Phasen flüssige Phasen sind, die flüssige Phase in einem separaten, abgeschlossenen Bereich, beispielsweise der Kammer eines Pouches, von der anderen Phase getrennt vorliegt. Derartige Konfektionsformen sind im Stand der Technik bekannt. Bei festen Mitteln, d.h. Mitteln in denen beide Phasen Feststoffe sind, werden die beiden Phasen ebenfalls räumlich getrennt voneinander konfektioniert, beispielsweise in Form eines Mehrkammer-Pouches, wobei jede der Phasen in einer separaten Kammer vorliegt. Alternativ können die beiden Phasen im Fall von kompaktierten Mitteln, wie beispielsweise Tabs oder Tabletten, insbesondere mehrphasigen Tabs wie sie im Stand der Technik bekannt sind, räumlich direkt benachbart angeordnet seien und zwar in der Art, dass die Phasen separat formuliert sind und sich kontaktieren, aber nicht vermischen können.

[0016] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel umfasst mindestens zwei unterschiedliche Phasen. Sowohl die mindestens eine erste Phase als auch die mindestens eine zweite Phase werden nachfolgend beschrieben. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mehr als zwei Phasen aufweist, entspricht jede weitere Phase jeweils entweder der mindestens einen ersten Phase, wie hierin definiert, oder der mindestens einen zweiten Phase, wie hierin definiert. Dabei können sich die Zusammensetzungen der jeweils einander entsprechenden Phasen in dem Maße unterscheiden, wie es die nachfolgend aufgeführten jeweiligen Definitionen sowohl der mindestens einen ersten Phase als auch der mindestens einen zweiten Phase erlauben. So kann es sich beispielsweise um ein dreiphasiges Geschirrspülmittel handeln, das zwei Phasen entsprechend der ersten Phase, wie hierin definiert, und eine Phase entsprechend der zweiten Phase, wie hierin definiert, aufweist.

[0017] Gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der mindestens einen zweiten Phase des Geschirrspülmittels um eine Tensidschmelze, die zu 10-100 Gew.-%, vorzugsweise 20-100 Gew.-%, noch bevorzugter 50-100 Gew.-% aus Tensid(en), insbesondere nichtionischen(m) Tensid(en), besteht. Die zweite Phase wird dementsprechend im Folgenden auch als "Tensidschmelze" oder "Tensidschmelz-Phase" bezeichnet.

[0018] Eine Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden als Bestandteil der Tensidschmelze eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte (vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte) Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0019] Es werden nicht endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$, wobei R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 25 und 50 steht, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Fettalkoholethoxylate, in denen R^1 für einen linearen oder verzweigten C_{12-20} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{16-18} Alkylrest steht.

[0020] In bevorzugten Ausführungsformen werden die oben beschriebenen nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Tensidschmelz-Phase in Mengen von 5-100, bevorzugt von 5-50 Gew.-%, vorzugsweise 10-30 Gew.-%, bezogen auf die Tensidschmelz-Phase eingesetzt.

[0021] Die vorstehend beschriebenen nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Tensidschmelz-Phase werden mit einem weiteren Tensid aus der Gruppe der endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside kombiniert, und zwar solche endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xR^2$, neben einem Rest R^1, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und

80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 25 und 50 steht. Ganz besonders bevorzugt sind endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate, in denen R^1 für einen linearen oder verzweigten C_{12-20} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{16-18} Alkylrest, und/oder R^2 für einen linearen oder verzweigten C_{6-22} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{8-10} Alkylrest steht.

[0022] In bevorzugten Ausführungsformen werden die oben beschriebenen endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Tensidschmelz-Phase in Mengen von 5-60 Gew.-%, vorzugsweise 40-60 Gew.-%, bezogen auf die Tensidschmelz-Phase eingesetzt.

[0023] In verschiedenen Ausführungsformen beträgt das Massenverhältnis zwischen den oben beschriebenen endgruppenverschlossenen Niotensiden und den nicht endgruppenverschlossenen Niotensiden in der Tensidschmelz-Phase von 20:1 bis 1:5, vorzugsweise von 10:1 bis 1:1. In besonders bevorzugten Ausführungsformen liegt das Verhältnis bei 3:1 bis 2:1.

[0024] Generell haben die in der Tensidschmelz-Phase eingesetzten nichtionische Tenside einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, vorzugsweise zwischen 25 und 65°C und insbesondere zwischen 26,6 und 55°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0025] Zusätzlich zu den genannten Tensiden kann die Tensidschmelz-Phase noch weitere Inhaltsstoffe enthalten. Vorzugsweise schließen derartige Inhaltsstoffe beispielsweise Polyethylenglykole (PEG) ein. Bevorzugt werden Polyethylenglykole mit mittleren Molmassen zwischen 800 und 8000 g/mol, insbesondere zwischen 1000 und 6000 g/mol, beispielsweise zwischen 1500 und 5000 PEGs können beispielsweise in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25-35 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Tensidschmelz-Phase enthalten sein. Besonders bevorzugt sind zwischen 20 bis 35 Gew.-% Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 2000 bis 5000 g/mol, beispielsweise Polyethylenglykole mit einem mittleren Molmasse um 4000 g/mol (vgl. INCI: PEG 4000) enthalten. Als weitere Inhaltsstoffe der Tensidschmelz-Phase sind weitere Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, Polymere (Polycarboxylate, insbesondere Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure) sowie organische Builder, insbesondere Citronensäure bzw. Citrate, geeignet. Diese Inhaltsstoffe sind im Weiteren ausführlich beschrieben werden.

[0026] Bei der mindestens einen ersten Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels handelt es sich um eine feste, kompaktierte Phase, typischerweise eine gepresste Pulverphase. Diese mindestens eine erste Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels enthält üblicherweise mindestens ein Tensid, vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Geeignete Tenside werden nachfolgend beschrieben.

[0027] Als nichtionische Tenside der ersten Phase 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.

[0028] Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden in der ersten Phase des Geschirrspülmittels eingesetzt werden können, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0029] 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.

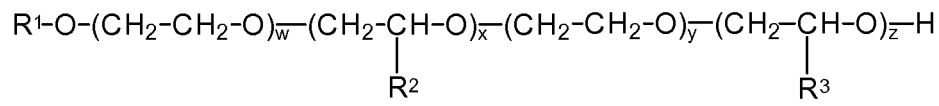
[0030] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0031] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside in der ersten Phase eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Geeignete Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R^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 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0035] 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.

[0036] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel

$$R^1\text{-}CH(OH)CH_2O\text{-}(AO)_w\text{-}(A'O)_x\text{-}(A''O)_y\text{-}(A'''O)_z\text{-}R^2,$$

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 H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$-,$-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0037] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, 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.

[0038] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 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.

[0039] 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 $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0040] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, 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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 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.

[0041] 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 aneinandergefügt 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.

[0042] 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.

[0043] 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 15 bis 50 steht.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der nichtionischen Tenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0047] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0048] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel, die in der mindestens einen ersten Phase mindestens ein Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, umfassen, enthalten das Tensid in verschiedenen Ausführungsformen in einer Menge bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels von mindestens 2 Gew.%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.%. Die absolut pro Anwendung eingesetzten Mengen können beispielsweise im Bereich von 0,5-10 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,5-5 g/job liegen.

[0049] Insbesondere bevorzugt sind in der wenigstens einen ersten Phase solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0050] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest sind.

[0051] Ganz allgemein kann auch die erste Phase die oben im Zusammenhang mit der zweiten Phase beschriebenen Tenside, insbesondere die beschriebenen optional endgruppenverkappten Fettalkoholethoxylate enthalten.

[0052] Die erste Phase des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels kann darüber hinaus auch Tenside aus der Gruppe der anionischen, kationischen und amphoteren Tenside enthalten.

[0053] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

[0054] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0055] 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.

[0056] Darüber hinaus kann das Geschirrspülmittel in der mindestens einen ersten Phase weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Geschirrspülmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Geschirrspülmittel in verschiedenen Ausführungsformen mindestens einen oder vorzugsweise mehrere Stoffe aus der Gruppe der Builder, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmittel, Konservierungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe und Parfümträger.

[0057] Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, kann von Vorteil sein.

[0058] In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

[0059] Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

[0060] Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA)) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0061] Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0062] Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0063] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0064] Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0065] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.- % und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0066] Bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet.

[0067] In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0068] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1- Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin- pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0069] Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

[0070] Weitere besonders bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

[0071] Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

[0072] Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0073] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0074] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ 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.

[0075] In bestimmten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

[0076] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Wasch- oder Reinigungsmitteln und insbesondere in den zweiten Phasen bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-

% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0077] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

[0078] Die mindestens eine erste Phase der hierin beschriebenen Geschirrspülmittel kann ferner verschiedene Polymere enthalten.

[0079] Erfindungsgemäß können in verschiedenen Ausführungsformen beispielsweise Homopolymere von α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0080] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist das Homopolymer daher eine Polyacrylsäure.

[0081] In den Polymeren können die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Carbonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Polymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0082] Die Molmasse der eingesetzten Homopolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Homopolymere, insbesondere die Polyacrylsäuren, Molmassen M_n von 1000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0083] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Mittel ferner mindestens ein Sulfopolymer. Die in diesem Zusammenhang verwendbaren Polymere sind insbesondere Copolymere, die zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen können, wobei mindestens eine Monomereinheit eine Sulfonsäuregruppe trägt. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0084] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug die oben beschriebenen ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Acrylsäure.

[0085] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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

[0086] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H,$$

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

[0087] 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-propen1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0088] Auch in den Copolymeren können die Säuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfon- und/oder Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Säuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0089] 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.

[0090] In verschiedenen Ausführungsformen können die Copolymere neben den oben beschriebenen Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weitere Monomere enthalten, insbesondere ungesättigte Carbonsäureestergruppen-haltige Monomere. In solchen Terpolymeren sind die Carbonsäureestergruppen-haltigen Monomere beispielsweise solche der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, in der R^1 bis R^3 wie oben definiert sind und R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0091] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäureester sind Alkylester von Monocarbonsäuren wie der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind C_{1-8} Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylacrylat.

[0092] Die Molmasse der eingesetzten Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen M_n von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

[0093] Die oben beschriebenen Homopolymere und Copolymere können jeweils in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt werden. Absolute Mengen liegen typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0 g/job. Das Massenverhältnis der Polymere zueinander, d.h. Homopolymer zu Copolymer, beträgt dabei in verschiedenen Ausführungsformen 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

[0094] Die Geschirrspülmittel können alternativ oder zusätzlich weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

[0095] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0096] Weitere einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0097] Einsetzbare kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten CelluloseDerivate, 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-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

[0098] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die vorgenannten amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugs-

weise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;

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

[0099] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel in der ersten Phase vorzugsweise ein oder mehrere Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0100] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0101] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus β. amyloliquefaciens, aus β. stearothermophilus, aus Aspergillus niger und A. oryzae sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus B. agaradherens (DSM 9948) hervorzuheben.

[0102] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

[0103] 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.

[0104] 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). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0105] 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.

[0106] Alternativ können die Enzyme für die erste und/oder zweite Phase verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder 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 Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm

und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0107] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0108] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0, 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0109] Das Geschirrspülmittel kann darüber hinaus einen oder mehrere Enzymstabilisator(en), enthalten. Beispiele geeigneter Enzymstabilisatoren umfassen borhaltige Verbindungen wie Borsäure oder Boronsäuren, sowie deren Salze und Ester, Polyole, wie beispielsweise Glycerin oder 1,2-Ethylenglycol, Zucker, Zuckeralkohole, Milchsäure oder Antioxidantien.

[0110] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

[0111] Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0112] Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

[0113] Die mindestens eine erste Phase des Geschirrspülmittels kann des Weiteren ein Bleichmittel enthalten, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der ersten Phase enthalten.

[0114] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

[0115] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die 0- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0116] Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$,

$[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$(mit OAc = $OC(O)CH_3$).

[0117] Generell kann der pH-Wert des Geschirrspülmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10,5, noch bevorzugter 7 bis 10,5, insbesondere größer 7, vor allem im Bereich 8,5 bis 10,5. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist allerdings flüchtiges Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen.

[0118] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·$2H_2O$ und Trikaliumcitrat·H_2O.

[0119] 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.

[0120] Weiterhin können Konservierungsmittel in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyldi-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.

[0121] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden. Wie vorangehend beschrieben, besteht das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel aus mindestens zwei Phasen, wobei die erste Phase fest und kompaktiert ist und die zweite Phase aus einer Tensidschmelze besteht. Zur Herstellung eines solchen Geschirrspülmittels wird zunächst die erste Phase nach im Stand der Technik bekannten Verfahren in Form einer gepressten Pulverphase hergestellt. Vorzugsweise weist die erste Phase nach Anfertigung eine Mulde oder ähnliches auf, in die die zweite Phase als Tensidschmelze eingebracht werden kann. Dazu werden die Komponenten der Tensidschmelze bei Temperaturen vermischt, bei denen die Komponenten der Tensidschmelze zum größten Teil, vorzugsweise vollständig, verflüssigt vorliegen, beispielsweise bei Temperaturen über 50 °C. Die Schmelztemperatur der Tensidschmelze richtet sich dabei nach den Schmelzpunkten der jeweiligen verwendeten Komponenten. Anschließend wird die flüssige Tensidschmelze heiß in die dafür vorgesehene Mulde der ersten festen Phase des Geschirrspülmittels gegossen, damit diese aushärten kann. Alternativ kann die heiße, flüssige Tensidschmelze der zweiten Phase auch in einer anderen dafür vorgesehenen Form nach Belieben vorgeformt werden, um anschließend an eine dafür vorgesehene und geeignete Stelle der Oberfläche der festen ersten Phase angeklebt zu werden. Bei einer solchen geeigneten Stelle an der Oberfläche der ersten festen Phase kann es sich beispielsweise um eine geeignete Mulde oder Vertiefung handeln. Die ausgehärtete Tensidschmelze weist im Vergleich zu gepressten Pulverphasen ansprechendere optische Eigenschaften auf.

[0122] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese

Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gesamtgewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0123] Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis der der ersten, bevorzugt kompaktierten Phase zu der zweiten Phase (Tensidschmelz-Phase) 20:1 bis 1:1, bevorzugt 15:1 bis 5:1, insbesondere 12:1 bis 7:1, beispielsweise 10:1 bis 8:1.

[0124] Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0125] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0126] 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.

[0127] 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.

[0128] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 1.000.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ liegt.

[0129] 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.

[0130] 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.

[0131] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0132] 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.

[0133] 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, Antiklebemittel oder Mischungen daraus.

[0134] 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.

[0135] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das mehrphasige Geschirrspülmittel von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt

[0136] Die wasserlösliche Folie, welche bei der engen Umhüllung bevorzugt eingesetzt wird, umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von 10 μm bis 100 μm, insbesondere von 12 μm bis 60 μm, besonders bevorzugt von 15 μm bis 50 μm, vor allem von 20 μm bis 40 μm, insbesondere von 22 μm bis 35 μm verwendet wird.

[0137] Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittels umhüllt.

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

[0138] Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000 μm, vorzugsweise 0,5 bis 500 μm, besonders bevorzugt 1 bis 250 μm und insbesondere 2,5 bis 100 μm, beträgt.

[0139] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

[0140] Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrerer Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird,

[0141] Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

[0142] Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A bereits beschrieben.

Tabelle 1: Rahmenrezeptur der Reinigungsmittel (Basistabletten ohne TensidSchmelzkern), insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmittel; Die folgenden Angaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben, auf Gew.-% Aktivsubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels:

	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%
Citrat, Na-Salz	10-25	15-20
Phosphonat (z.B. HEDP)	0-10	2,5-7,5
MGDA, Na-Salz	0-40	0-25
Disilicat, Na-Salz	0-40	5-35
Soda	10-30	10-25
Percarbonat, Na-Salz	5,0-20,0	10-15
Bleichkatalysator (bevorzugt Mn-basiert)	0,0-0,8	0,02-0,5
Bleichaktivator (z.B. TAED)	1,0-4,0	1-3
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	1,5-15,0	2,5-10
Polycarboxylat	0,5-15	4-10
Kationisches Copolymer	0,0 -1,0	0 - 0,75
Disintegrant - (z.B. Crosslinked PVP)	0,0 -3,0	0,0 -3,0
Protease-Zubereitung (tq)	1,0-7	1,5-5
Amylase-Zubereitung (tq)	0,2-6	0,5-3

(fortgesetzt)

	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%
Silberschutz (Benzotriazol)	0,0-1,0	0-0,5
Parfüm	0,0-0,5	0,05-0,25
Farbstofflösung	0,0-1,5	0,0-1
Zn-Salz (z.B. Acetat)	0,01-0,5	0,1-0,3
Natriumsulfat	0,0 - 25	0,0 - 10
Wasser	0,0 - 3	0,0-1,5
pH-Stellmittel (z.B. Citronensäure)	0,0 - 5	0-1,5
Prozesshilfsmittel	0 - 10	0-5

Tabelle 2: Rahmenrezeptur der Tensid-Schmelzkern zur Kombination mit Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln gemäß Tabelle 1; Die folgenden Angaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben, auf Gew.-% Aktivsubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kerns:

	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%
Fettalkoholethoxylat(e) ohne Endcap, 10 - 80 EO	5,0 - 100	5 - 50
Fettalkoholethoxylat(e) Endcapped	0,0 - 70	5 - 60
PEG	0,0 - 70	10 - 50
Citrat, Na-Salz	0,0 - 20	0,0 - 10
Sulfopolymer	0,0 - 15	0,0 - 10
Polyacrylat	0,0 - 15	0,0 - 10
Farbstoffe	0,0 - 5,0	0,0 - 2,0

[0143] Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Verfahren, insbesondere ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem in mindestens einem Schritt des Verfahrens ein Wasch- oder Reinigungsmitte gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

[0144] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung einer Tablette mit einem Tensidschmelzkern

[0145] Der Schmelzkörper besteht beispielsweise aus 10-50 % PEG (mittl. Mr 1000 bis 8000 g/mol), 5-60 % Fettalkoholethoxylat Endcap, bevorzugt C8-C10 Endcap, 5-50 % Fettalkoholethoxylat mit 10-80 EO, bevorzugt 25-50 EO.

[0146] Die Komponenten werden bei Temperaturen > 50 °C vermischt und heiß in die Mulde eines Spülmaschinentabs (bevorzugt gemäß Basistablette, Tabelle 3) gegossen. Die Masse wird in der Mulde aushärten gelassen. Ein Vorformen und anschließendes Einkleben einer solchen Schmelze ist ebenfalls denkbar.

Tabelle 3:

Rohstoffe	Basistablette				Schmelzkern
					Addition g/job
	%*		g/job		
	von	bis	von	bis	
Na-Citrat	12,90	51,61	2,00	8	
Soda	19,35	32,26	3,00	5	
Na-Percarbonat	12,90	22,58	2,00	3,5	
Mangan-Bleichkatalysator	0,01	0,32	0,00 1	0,05	
TAED	3,23	6,45	0,50	1	
Fettalkoholethoxylat C10 Endcapped	1,29	3,87	0,20	0,6	0,85
Fettalkoholethoxylat C12 Endcapped	0,65	3,23	0,10	0,5	
Benzotriazol	0,06	0,65	0,01	0,1	
Sulfopolymer	1,94	6,45	0,30	1	
Polyethylenglykol mittl. Mr 4000 g/mol	0,65	3,23	0,10	0,5	0,5
Protease (tq)	0,45	1,42	0,07	0,22	
Amylase (tq)	0,13	0,65	0,02	0,1	
Parfüm	0,06	0,13	0,01	0,02	
Farbstoffe	0,65	1,29	0,10	0,2	
Zn-Acetat	0,06	0,26	0,01	0,04	
Na-sulfat	3,23	9,68	0,50	1,5	
Wasser	0,00	1,29	0,00	0,2	
Phosphonat	0,00	32,26	0,00	5	
Silikat	0,00	32,26	0,00	5	
C_{16-18} Fettalkoholethoxylat 25 EO	-	-	-	-	0,35
	*bezogen auf ein Basistablettengewicht von 15,5 g				

Beispiel 2: Fettreinigungsversuch

[0147] Zur Bestimmung der Fettentfernung wird in einer Bosch SMS68-Spülmaschine im 40 °C Sanft Programm in fünf aufeinanderfolgenden Zyklen jeweils 10 g Fett (5 g Butter + 5 g Margarine) mit einer Geschirrspültablette (Zusammensetzung gem. Basistablette (15,5 g; ohne Tensidschmelzkern) gespült. Dies dient zum Fettaufbau auf dem Filter. Die Fettmenge im Filter wird gravimetrisch bestimmt.

[0148] Anschließend wird ohne Fettzugabe mit einer Geschirrspültablette gem. Basiszusammensetzung (15,5 g) ohne bzw. mit Tensidschmelzkern (gem. Beispiel 1) gespült und das Sieb erneut gewogen. Die Differenzwägung ergibt die entfernte Fettmenge und wird prozentual angegeben (Tabelle 4).

Tabelle 4

	Versuch 1	Versuch 2	Mittelwert
	Abtrag in %		
Basistablette ohne Tensidschmelzkern	22,1	16,2	19,2
Basistablette mit Tensidschmelzkern	60,3	52,3	56,3

[0149] Es ist klar zu erkennen, dass die Tablette mit Tensidschmelzkern zu einer erheblich besseren Fettentfernung

im Filter führt.

Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel umfassend mindestens eine erste feste, kompaktierte Phase und mindestens eine zweite Phase, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine zweite Phase eine Tensidschmelze ist, umfassend 10-100 Gew.-%, vorzugsweise 20-100 %, noch bevorzugter 50-100 Gew.-% Tenside, umfassend nichtionische Tenside, wobei die in der mindestens einen zweiten Phase enthaltenen nichtionischen Tenside nicht endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$ sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und wobei x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 25 und 50 steht und die mindestens eine zweite Phase zusätzlich zu den nicht endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotensiden, mindestens ein endgruppenverschlossenes Niotensid der Formel $R^{1'}O[CH_2CH_2O]_xR^{2'}$ enthält, wobei $R^{1'}$ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, $R^{2'}$ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 50 steht.

2. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1 für einen linearen oder verzweigten C_{12-20} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{16-18} Alkylrest steht.

3. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine zweite Phase die nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die zweite Phase, enthält.

4. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** $R^{1'}$ für einen linearen oder verzweigten C_{12-20} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{16-18} Alkylrest steht, und/oder $R^{2'}$ für einen linearen oder verzweigten C_{6-22} Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten C_{8-12} Alkylrest steht.

5. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside in Mengen von 5-60 Gew.-%, vorzugsweise 40-60 Gew.-%, bezogen auf die zweite Phase, enthalten sind.

6. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis zwischen den endgruppenverschlossenen Niotensiden und den nicht endgruppenverschlossenen Niotensiden in der mindestens einen zweiten Phase von 20:1 bis 1:5, vorzugsweise von 10:1 bis 1:1, insbesondere von 3:1 bis 2:1 beträgt.

7. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nichtionischen Tenside der mindestens einen zweiten Phase einen Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, vorzugsweise zwischen 25 und 65°C, noch bevorzugter zwischen 26,6 und 55°C, aufweisen.

8. Geschirrspülmittel gemäße einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine zweite Phase mindestens einen weiteren Inhaltsstoffe enthält, vorzugsweise Polyethylenglykole (PEG), bevorzugt mit einer mittleren Molmasse zwischen 800 und 8000 g/mol, in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25-35 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der zweiten Phase.

9. Geschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine erste Phase mindestens ein Tensid, vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

10. Geschirrspülmittel gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine erste Phase mindestens einen weiteren Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfüm-

trägern enthält.

11. Verwendung eines Geschirrspülmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zum maschinellen Reinigen von Geschirr.

12. Verfahren zum maschinellen Reinigen von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Verfahrensschritt ein Wach- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 angewendet wird.

Claims

1. A dishwashing detergent, comprising at least one first solid, compacted phase and at least one second phase, **characterized in that** the at least one second phase is a surfactant melt, comprising 10-100 wt.%, preferably 20-100 wt.%, more preferably 50-100 wt.%, of surfactants, comprising non-ionic surfactants, the non-ionic surfactants contained in the at least one second phase being poly(oxyalkylated) non-ionic surfactants which are not end-capped of formula $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$, **characterized in that** R^1 represents linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbon functional groups having 2 to 30 carbon atoms, preferably having 4 to 22 carbon atoms, and where x represents values between 1 and 80, preferably values between 15 and 50, and in particular values between 25 and 50, and, in addition to the poly(oxyalkylated) non-ionic surfactants which are not end-capped, the at least one second phase contains at least one non-ionic surfactant which is end-capped of formula $R^{1'}O[CH_2CH_2O]_xR^2$, where $R^{1'}$ represents linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbon functional groups having 2 to 30 carbon atoms, preferably having 4 to 22 carbon atoms, $R^{2'}$ represents linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbon functional groups having 1 to 30 carbon atoms, and x represents values between 1 and 80, preferably values between 15 and 50, and in particular values between 20 and 50.

2. The dishwashing detergent according to claim 1, **characterized in that** R^1 represents a linear or branched C_{12-20} alkyl functional group, in particular a linear or branched C_{16-18} alkyl functional group.

3. The dishwashing detergent according to either claim 1 or 2, **characterized in that** the at least one second phase contains the poly(oxyalkylated) non-ionic surfactants which are not end-capped in amounts of from 5 to 50 wt.%, preferably from 10 to 30 wt.%, based on the second phase.

4. The dishwashing detergent according to claims 1-3, **characterized in that** $R^{1'}$ represents a linear or branched C_{12-20} alkyl functional group, in particular a linear or branched C_{16-18} alkyl functional group, and/or $R^{2'}$ represents a linear or branched C_{6-22} alkyl functional group, in particular a linear or branched C_{8-12} alkyl functional group.

5. The dishwashing detergent according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** poly(oxyalkylated) non-ionic surfactants which are end-capped are contained in amounts of from 5-60 wt.%, preferably 40-60 wt.%, based on the second phase.

6. The dishwashing detergent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the mass ratio between the non-ionic surfactants which are end-capped and the non-ionic surfactants which are not end-capped in the at least one second phase is from 20:1 to 1:5, preferably from 10:1 to 1:1, in particular from 3:1 to 2:1.

7. The dishwashing detergent according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the non-ionic surfactants of the at least one second phase have a melting point above 25 °C, preferably between 25 and 65 °C, more preferably between 26.6 and 55 °C.

8. The dishwashing detergent according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the at least one second phase contains at least one further ingredient, preferably polyethylene glycols (PEG), preferably having an average molar mass between 800 and 8000 g/mol, in an amount of from 10 to 40 wt.%, preferably 25-35 wt.%, based on the weight of the second phase.

9. The dishwashing detergent according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** the at least one first phase contains at least one surfactant, preferably at least one non-ionic surfactant.

10. The dishwashing detergent according to claim 9, **characterized in that** the at least one first phase contains at least

one further ingredient selected from the group consisting of builders, polymers, bleaching agents, bleach activators, bleach catalysts, enzymes, thickeners, sequestering agents, electrolytes, corrosion inhibitors, glass corrosion inhibitors, suds suppressors, dyes, additives for improving the flow and drying behavior, disintegration agents, preservatives, pH adjusters, fragrances, and perfume carriers.

11. The use of a dishwashing detergent according to one of claims 1 to 10 for automatically cleaning dishes.

12. A method for automatically cleaning dishes, **characterized in that** a washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 10 is used in at least one method step.

Revendications

1. Produit pour lave-vaisselle comprenant au moins une première phase solide compacte et au moins une seconde phase, **caractérisé en ce que** l'au moins une seconde phase est une matière fondue tensioactive comprenant 10 à 100 % en poids, de préférence 20 à 100 % en poids, plus préférentiellement 50 à 100 % en poids de tensioactifs comprenant des tensioactifs non ioniques, les tensioactifs non ioniques contenus dans l'au moins une seconde phase étant des tensioactifs non ioniques poly(oxyalkylés), non coiffés par des groupes terminaux, de formule $R^1O[CH_2CH_2O]_xH$, où R^1 représente des radicaux hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques comportant 2 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 22 atomes de carbone, et où x représente des valeurs comprises entre 1 et 80, de préférence des valeurs comprises entre 15 et 50 et en particulier des valeurs comprises entre 25 et 50, et l'au moins une seconde phase contenant, en plus des tensioactifs non ioniques poly(oxyalkylés) non coiffés par des groupes terminaux, au moins un tensioactif non ionique coiffé par des groupes terminaux de formule $R^{1'}O[CH_2CH_2O]_xR^2$, où $R^{1'}$ représente des radicaux hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques comportant 2 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 22 atomes de carbone, $R^{2'}$ représente des radicaux hydrocarbonés linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques comportant 1 à 30 atomes de carbone, et x représente des valeurs comprises entre 1 et 80, de préférence des valeurs comprises entre 15 et 50 et en particulier des valeurs comprises entre 20 et 50.

2. Produit pour lave-vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** R^1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{12-20}, en particulier un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{16-18}.

3. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'au moins une seconde phase contient les tensioactifs non ioniques poly(oxyalkylés) non coiffés par des groupes terminaux dans des quantités de 5 à 50 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, par rapport à la seconde phase.

4. Produit pour lave-vaisselle selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** $R^{1'}$ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{12-20}, en particulier un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{16-18}, et/ou $R^{2'}$ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{6-22}, en particulier un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_{8-12}.

5. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les tensioactifs non ioniques poly(oxyalkylés) coiffés par des groupes terminaux sont contenus dans des quantités de 5 à 60 % en poids, de préférence 40 à 60 % en poids, par rapport à la seconde phase.

6. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le rapport massique entre les tensioactifs non ioniques coiffés par des groupes terminaux et les tensioactifs non ioniques non coiffés par des groupes terminaux dans l'au moins une seconde phase est de 20:1 à 1:5, de préférence de 10:1 à 1:1, en particulier de 3:1 à 2:1.

7. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les tensioactifs non ioniques de l'au moins une seconde phase présentent un point de fusion supérieur à 25 °C, de préférence compris entre 25 et 65 °C, plus préférentiellement compris entre 26,6 et 55 °C.

8. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'au moins une seconde phase contient au moins un autre constituant, de préférence des polyéthylène glycols (PEG), préférentiellement de masse molaire moyenne comprise entre 800 et 8000 g/mol, dans une quantité de 10 à 40 % en poids, de préférence 25 à 35 % en poids, par rapport à la seconde phase.

9. Produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'au moins une première phase contient au moins un tensioactif, de préférence au moins un tensioactif non ionique.

10. Produit pour lave-vaisselle selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'au moins une première phase contient au moins un autre constituant choisi dans le groupe des adjuvants, des polymères, des agents de blanchiment, des activateurs de blanchiment, des catalyseurs de blanchiment, des enzymes, des épaississants, des agents séquestrants, des électrolytes, des inhibiteurs de corrosion, des inhibiteurs de corrosion du verre, des inhibiteurs de mousse, des colorants, des additifs pour améliorer le comportement de drainage et de séchage, des agents auxiliaires de désintégration, des conservateurs, des régulateurs de pH, des parfums et des supports de parfum.

11. Utilisation d'un produit pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 10 pour le nettoyage automatique de la vaisselle.

12. Procédé de nettoyage automatique de la vaisselle, **caractérisé en ce qu'**un produit détergent ou nettoyant selon l'une des revendications 1 à 10 est utilisé dans au moins une étape du procédé.

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 2071018 A1 **[0004]**
- WO 2004031338 A **[0142]**
- WO 2003099985 A **[0142]**