

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
12. September 2013 (12.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/131941 A1

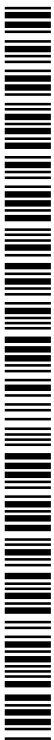
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/054474
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
6. März 2013 (06.03.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 203 475.7 6. März 2012 (06.03.2012) DE
- (71) **Anmelder:** HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) **Erfinder:** PEGELOW, Ulrich; Benrodestraße 76, 40597
Düsseldorf (DE). BUISKER, Detlef; Drosselstraße 6,
45134 Essen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- mit dem Sequenzprotokollteil der Beschreibung (Regel 5 Absatz 2 Buchstabe a)



WO 2013/131941 A1

(54) **Title:** HAND DISHWASHING DETERGENT CONTAINING ENZYMES

(54) **Bezeichnung :** ENZYMHALTIGES HANDGESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) **Abstract:** Enzymes are stabilized in hand dishwashing detergents by using calcium lactate.

(57) **Zusammenfassung:** Die Stabilisierung von Enzymen in Handgeschirrspülmitteln gelingt durch den Einsatz von Calciumlactat.

„Enzymhaltiges Handgeschirrspülmittel“

Die Erfindung betrifft ein enzymhaltiges Handgeschirrspülmittel mit verbesserter Enzymstabilität.

Übliche Wasch- oder Reinigungsmittel des Marktes enthalten Tenside zur Entfernung von Schmutz und Flecken. In der Regel werden hierbei Kombinationen aus mehreren Tensiden, insbesondere aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tenside verwendet. Diese Tenside allein sind häufig nicht in der Lage, Schmutz und Flecken hinreichend zu entfernen, so dass in modernen Wasch- oder Reinigungsmitteln weitere Hilfsstoffe eingesetzt werden. Zu diesen weiteren Hilfsstoffen gehören Enzyme verschiedener Arten wie Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Mannanasen, Pektatlyasen. Dem Fachmann sind weitere Enzymklassen bekannt. Insbesondere hydrolytische Enzyme wie Proteasen, Amylasen oder Lipasen sind wegen ihrer unmittelbar reinigenden Wirkung Bestandteil zahlreicher Textil- oder Geschirrrreinigungsmittel.

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

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

Zur Erhöhung der Stabilität derartiger Enzym-haltiger flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel wurden eine Reihe unterschiedlicher Schutzmaßnahmen vorgeschlagen. So lehrt beispielsweise die deutsche Patentanmeldung DE 20 38 103 (Henkel) die Stabilisierung von Enzym-haltigen Geschirrspülmitteln durch Saccharide, während in dem europäischen Patent EP 646 170 B1 (Procter & Gamble) Propylenglykol zur Enzymstabilisierung in flüssigen Reinigungsmitteln offenbart wird.

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

Die Stabilisierung von Enzymen in wässrigen Reinigungsmitteln durch Calciumsalze wie Calciumformiat, Calciumacetat oder Calciumpropionat beschreibt das US amerikanische Patent 4,318, 818 (Procter & Gamble). Salze mehrwertiger Kationen wie Calciumkationen führen jedoch in

wässrigen Systemen, insbesondere in manuellen Geschirrspülmitteln häufig zu Trübungen während der Lagerung. Dieser negative Effekt verstärkt sich bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen. Dadurch sind die möglichen Einsatzkonzentrationen limitiert, so dass keine ausreichende enzymstabilisierende Wirkung garantiert werden kann.

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

Die internationale Patentanmeldung WO 2011/147665 beschreibt flüssige Reinigungsmittel, welche 20 bis 70 Gew.-% Wasser, mindestens eine Amylase-Zubereitung, mindestens eine Calciumionenquelle und Milchsäure oder ein Milchsäuresalz enthalten.

Es wurde nun gefunden, dass auch enzymhaltige Handgeschirrspülmittel, welche mindestens eine Calciumionenquelle und Milchsäure oder ein Milchsäuresalz enthalten, eine verbesserte Enzymstabilität aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Calciumlactat in enzymhaltigen Handgeschirrspülmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind enzymhaltige Handgeschirrspülmittel, welche a) mindestens eine Calciumionenquelle und b) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Calciumlactat eine stabilisierende Wirkung von Enzymen auch in Handgeschirrspülmitteln aufweist. Wesentliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel sind daher mindestens eine Calciumionenquelle und Milchsäure oder ein Milchsäuresalz. Bevorzugte Milchsäuresalze sind die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle. Der Gewichtsanteil der Milchsäure bzw. des Milchsäuresalzes am Gesamtgewicht des Handgeschirrspülmittels beträgt vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-%. Es ist besonders bevorzugt, Calciumlactat als gemeinsame Quelle für Calciumionen und Milchsäure einzusetzen.

Enzymhaltige Handgeschirrspülmittel, welche 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% Calciumlactat, bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel, aufweisen, werden daher erfindungsgemäß bevorzugt. Üblicherweise handelt es sich bei Handgeschirrspülmitteln um flüssige Mittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter flüssigen Mitteln solche verstanden, die unter normalen Anwendungsbedingungen fließfähig sind und deren Viskositäten in einem breiten Rahmen variieren können. Zu den flüssigen Zubereitungen zählen auch gelförmige oder pastöse Mittel, welche gegebenenfalls zusätzliche aus dem Stand der Technik bekannte Verdickungsmittel aufweisen können. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beruhen die flüssigen Mittel auf wässriger Basis.

Vorteilhafterweise hat es sich herausgestellt, dass Calciumlactat bereits in relativ geringen Mengen zur Stabilisierung von Enzymen beiträgt. Während andere bekannte Enzymstabilisatoren häufig in Mengen bis zu 10 Gew.-% eingesetzt werden, führt Calciumlactat bereits in deutlich geringeren Konzentrationen zu einer signifikanten Enzymstabilisierung.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält mindestens ein Enzym aus einer der bekannten, in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Enzyme. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Mittel eine Amylase und/oder eine Protease; dabei ist der Gehalt des Mittels an einer Amylase, gegebenenfalls in Kombination mit einer Protease insbesondere bevorzugt. Dementsprechend bevorzugt ist auch die Verwendung von Calciumlactat zur Erhöhung der Stabilität von Amylasen, insbesondere in flüssigen und vor allem wässrigen Handgeschirrspülmitteln.

Für Amylasen können synonyme Begriffe verwendet werden, beispielsweise 1,4-alpha-D-Glucan-Glucanohydrolase oder Glycogenase. Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind vorzugsweise α -Amylasen. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine α -Amylase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von $\alpha(1-4)$ -Glykosidbindungen in der Amylose der Stärke.

Erfindungsgemäß konfektionierbare Amylasen sind beispielsweise die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *Bacillus amyloliquefaciens* oder aus *Bacillus stearothermophilus* sowie insbesondere auch deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *Bacillus licheniformis* ist von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von dem Unternehmen Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von dem Unternehmen Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *Bacillus amyloliquefaciens* wird

von dem Unternehmen Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *Bacillus stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *Bacillus agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT® und Stainzyme® oder Stainzyme ultra® bzw. Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Amylasen sind offenbart in den internationalen Offenlegungsschriften WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 und WO07/079938, auf deren Offenbarung daher ausdrücklich verwiesen wird bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen wird.

Besonders geeignet für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln sind α -Amylase-Varianten der α -Amylase AA560 gemäß SEQ ID NO. 1. Folgende Varianten sind besonders vorteilhaft:

(a) α -Amylase-Variante, die gegenüber der α -Amylase AA560 gemäß SEQ ID NO. 1 eine, zwei, drei, vier, fünf oder sechs der folgenden Sequenzveränderungen in der Zählung der α -Amylase AA560 aufweist: R118K, D183* (Deletion), G184* (Deletion), N195F, R320K, R458K. Besonders bevorzugt weist die α -Amylase-Variante alle sechs der genannten Sequenzveränderungen auf.

(b) α -Amylase-Variante, die gegenüber der α -Amylase AA560 gemäß SEQ ID NO. 1 folgende Sequenzveränderungen aufweist (in der Zählung der α -Amylase AA560):

- (1) M9L / M202I,
- (2) M9L / M202I / M323T,
- (3) M9L / M202I / M323T / M382Y,
- (4) M9L / M202I / Y295F / A339S,
- (5) M9L / M202I / Y295F,
- (6) M9L / M202I / A339S,
- (7) M9L / M202I / Y295F / A339S,
- (8) M9L / M202I / Y295F / A339S / E345R,
- (9) M9L / G149A / M202I / Y295F / A339S / E345R,
- (10) M9L / M202L,
- (11) M9L / M202L / M323T,
- (12) M9L / M202L / M323T / M382Y,
- (13) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (14) M9L / M202L / Y295F,

- (15) M9L / M202L / A339S,
- (16) M9L / M202L / Y295F / A339S,
- (17) M9L / M202L / Y295F / A339S, E345R,
- (18) M9L / G149A / M202L / Y295F / A339S / E345R,
- (19) M9L / M202T,
- (20) M9L / M202T / M323T,
- (21) M9L / M202T / M323T / M382Y,
- (22) M9L / M202T / Y295F / A339S,
- (23) M9L / M202T / Y295F,
- (24) M9L / M202T / A339S,
- (25) M9L / M202T / Y295F / A339S,
- (26) M9L / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (27) M9L / G149A / M202T / Y295F / A339S / E345R,
- (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (29) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (30) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (32) M9L / G149A / M202L / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (33) M9L / G149A / M202I / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y,
- (34) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S,
- (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (36) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (37) M9L / G149A / M202L / V214I / Y295F / M323T / A339S / E345R / M382Y / N471E,
- (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / N471E,
- (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (40) M202L / M105F / M208F,
- (41) G133E / M202L / Q361E,
- (42) G133E / M202L / R444E,
- (43) M202L / Y295F,
- (44) M202L / A339S,
- (45) M202L / M323T,
- (46) M202L / M323T / M309L,
- (47) M202L / M323T / M430I,
- (48) M202L / V214T / R444Y,
- (49) M202L / N283D / Q361E,
- (50) M202L / M382Y / K383R,

- (51) M202L / K446R / N484Q,
- (52) M202I / Y295F,
- (53) M202I / A339S,
- (54) M202I / M105F / M208F,
- (55) G133E / M202I / Q361E,
- (56) G133E / M202I / R444E,
- (57) M202I / M323T,
- (58) M202I / M323T / M309L,
- (59) M202I / M323T / M430I,
- (60) M202I / V214T / R444Y,
- (61) M202I / N283D / Q361E,
- (62) M202I / M382Y / K383R,
- (63) M202I / K446R / N484Q,
- (64) M202V / M105F / M208F,
- (65) G133E / M202V / Q361E,
- (66) G133E / M202V / R444E,
- (67) M202V / M323T,
- (68) M202V / M323T / M309L,
- (69) M202V / M323T / M430I,
- (70) M202V / M323T / M9L,
- (71) M202V / V214T / R444Y,
- (72) M202V / N283D / Q361E,
- (73) M202V / M382Y / K383R,
- (74) M202V / K446R / N484Q,
- (75) M202T / M105F / M208F,
- (76) G133E / M202T / Q361E,
- (77) G133E / M202T / R444E,
- (78) M202T / Y295F,
- (79) M202T / A339S,
- (80) M202T / M323T,
- (81) M202T / M323T / M309L,
- (82) M202T / M323T / M430I,
- (83) M202T / M323T / M9L,
- (84) M202T / V214T / R444Y,
- (85) M202T / N283D / Q361E,
- (86) M202T / A339S,
- (87) M202T / Y295F
- (88) M202T / N299F,Y,
- (89) M202T / M382Y / K383R oder
- (90) M202T / K446R / N484Q

Hierunter ganz besonders bevorzugt sind folgende α -Amylase-Varianten:

- (10) M9L / M202L,
- (28) M9L / G149A / M202I / V214T / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (31) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R,
- (35) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / T257I / Y295F / N299Y / M323T /
- (38) M9L / G149A / G182T / G186A / M202I / V214I / Y295F / N299Y / M323T /
- (39) M9L / G149A / G182T / G186A / M202L / T257I / Y295F / N299Y / M323T / A339S / E345R / N471E,
- (45) M202L / M323T,
- (46) M202L / M323T / M309L,
- (62) M202I / M382Y / K383R,
- (68) M202V / M323T / M309L,
- (73) M202V / M382Y / K383R
- (82) M202T / M323T / M430I oder
- (84) M202T / V214T / R444Y

(c) α -Amylase-Variante gemäß (b), die zusätzlich alle sechs unter (a) genannten Sequenzveränderungen aufweist, hierunter ganz besonders bevorzugt Variante 31 mit den sechs unter (a) genannten Sequenzveränderungen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist die vorstehend unter (a) genannte α -Amylase-Variante sowie die unter (c) genannte α -Amylase-Variante 31 mit den sechs unter (a) genannten Sequenzveränderungen.

Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Handgeschirrspülmittel enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zwischen 0,001 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 4,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,05 und 3,0 Gew.-% Amylase-Zubereitungen. Besonders bevorzugt werden flüssige Handgeschirrspülmittel, die bezogen auf ihr Gesamtgewicht zwischen 0,07 und 2,0 Gew.-% Amylase-Zubereitungen enthalten.

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

Aus den bereits oben genannten Gründen werden wasch- oder reinigungsaktive Amylasen und Proteasen 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, welche vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt sind.

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

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

Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und/oder 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, jeweils bezogen auf die Enzym-Zubereitung.

Neben der Amylase und/oder Protease können die erfindungsgemäßen Mittel noch ein oder mehrere weitere wasch- oder reinigungsaktive Enzyme enthalten. Geeignet sind dabei insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen wie der (Poly)Esterasen, Lipasen, Glykosylhydrolasen, Hemicellulasen, zu denen insbesondere Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und β -Glucanasen gezählt werden, Cutinasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen. Für weitere mögliche Enzyme und Enzym-Zubereitungen wird auf den einschlägigen Stand der Technik zu Wasch- oder Reinigungsmitteln verwiesen. Der Gewichtsanteil aller wasch- oder reinigungsaktiven Enzym-Zubereitungen am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,7 und 8 Gew.-%.

Mit besonderem Vorteil werden manuelle Geschirrspülmittel bereitgestellt, welche als Enzyme eine Kombination aus Amylase und Protease sowie gegebenenfalls weitere Enzyme enthalten. Der Gewichtsanteil aller wasch- oder reinigungsaktiven Enzym-Zubereitungen am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen manuellen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,7 und 3 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten als weitere Bestandteile üblicherweise Tenside, vor allem anionische Tenside, nichtionische Tenside, amphotere Tenside, Betaine sowie gegebenenfalls kationische Tenside. Die Gesamtmenge der Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln kann in einem breiten Rahmen variieren und beispielsweise 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 55 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% betragen.

Die anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin in situ zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze. Selbst wenn in manuellen Geschirrspülmitteln Aniontenside in Form ihrer Calciumsalze eingesetzt werden, enthalten die Mittel erfindungsgemäß zusätzlich Calciumlactat, vorzugsweise in den oben angegebenen Mengen.

Zu den insbesondere in manuellen Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Aniontensiden zählen vor allem Alkylethersulfate und Alkylsulfonate.

Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, INCI Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade ($n = 1$ bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 2 EO, wie $\text{Na-C}_{12-14}\text{-Fettalkohol}+2\text{EO-sulfat}$.

Das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere ein manuelles Geschirrspülmittel, enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 13 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

Die Alkylsulfonate (INCI Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 14 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die – sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrunde liegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden – Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (n-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (i-Ethersulfonate) mit mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (INCI Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

Ein bevorzugtes manuelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere sekundäre Alkylsulfonate in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%.

Weitere mögliche einsetzbare Aniontenside sind dem Fachmann aus dem einschlägigen Stand der Technik zu Wasch- oder Reinigungsmitteln bekannt. Hierzu zählen insbesondere aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $^{\ominus}O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^{\ominus}$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax[®] Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate).

Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und

Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als Tego[®] Sulfosuccinat F 30 (Evonik) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-

Sulfo-succinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfo-succinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium-C₁₆₋₁₈-alkoxypropylen-sulfosuccinamat.

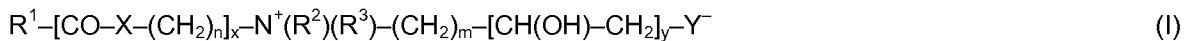
Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet[®] MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet[®] MO-84 R2W, Rewopol[®] SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet[®] MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernstein-säure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon[®] SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin[®] DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (Texin[®] 128-P), insbesondere der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenside ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere

Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

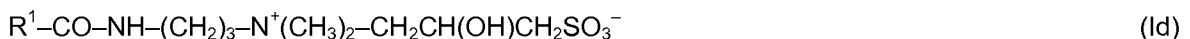
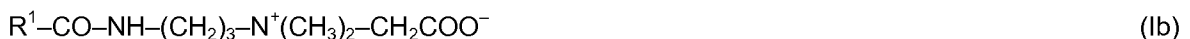
Geeignete Betaine, welche vor allem in manuellen Geschirrspülmitteln Einsatz finden, sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,



- in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
- X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,
- n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
- x 0 oder 1, vorzugsweise 1,
- R^2, R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
- m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
- y 0 oder 1 und
- Y COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Betaine sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

Besonders bevorzugte Betaine sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

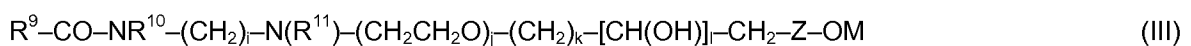
Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl

Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxy-sultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Betaine in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%.

Die im erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Tenside a) Alkylethersulfat, b) sekundäres Alkanulfonat und c) Betain, sind vorzugsweise in einem Verhältnis a) : b) : c) von 5:2:1 bis 3:1:1 vorhanden.

Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



in der R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

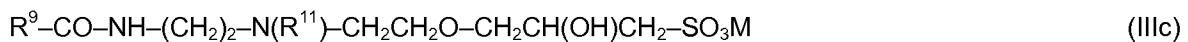
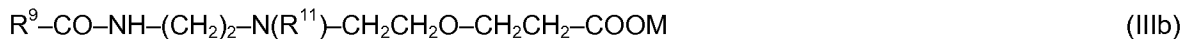
k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,

Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis III d,



in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und
 M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),



in der R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,
 R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{18})COOH$, und
 M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}COOH$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefassten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt. Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoterer Tensid aus der Gruppe umfassend Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric[®] TC-6), $C_{8/10}$ -Amidopropylbetain (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego[®] Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric[®] AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric[®] AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI Sultaine; Rewoteric[®] AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric[®] QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 8 Gew.-%. In noch einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO

oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Insbesondere bevorzugt enthält das Handgeschirrspülmittel einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in dem Handgeschirrspülmittel bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel.

Diese nichtionische Tenside weisen in Kombination mit einem Aminoxid eine gute Reinigungsleistung an Fett-verschmutzten harten Oberflächen, wie beispielsweise Geschirr, auf.

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxyate, aber auch Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,



in der R^6 ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_z-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

R^7, R^8 unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Bevorzugte Aminoxide sind beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid), aber auch N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristylcetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

Der Gehalt an Aminoxid beträgt in dem Handgeschirrspülmittel bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel.

Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glycerynglykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C₁₋₂₂-Alkoholen oder Glykolen wie Ethylen- und/oder Propylenglykol, wobei die Zuckerhydroxygruppe auch Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolreste tragen kann. Die Ester sind die Reaktionsprodukte einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer Carbonsäure, insbesondere einer C₆₋₂₂-Fettsäure.

Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel R'C(O)N(R'')[Z], in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders

bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C₁₋₅-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl- oder n-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrest, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel RⁱO(AO)_a[G]_x, in der Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylenoxygruppe, z.B. eine Ethylenoxy- oder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe (AO)_a auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten Rⁱ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest Rⁱ kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest Rⁱ aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin

sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert ($a = 0$) und genügen Formel $RO[G]_x$, in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest, und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1,1 bis 3, insbesondere 1,2 bis 1,6, stehen.

Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise C_{8-10} - und ein C_{12-14} -Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1,4 oder 1,5, insbesondere C_{8-10} - Alkyl-1,5-glucosid und C_{12-14} -Alkyl-1,4-glucosid.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kation-tenside; INCI Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%. Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C₁₂-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈-C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist das Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat[®] CPEM).

Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf kationische Tenside verzichtet.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel zur Absenkung der Viskosität weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln, in einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel dabei mindestens ein anorganisches Salz.

Erfindungsgemäß einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Salzen handelt es sich insbesondere um farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat sowie Gemische derselben.

Das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-%

mindestens eines wasserlöslichen Salzes. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden dabei ausschließlich anorganische Salze eingesetzt.

Vorteilhafterweise sind in einer Ausführungsform der Erfindung in dem erfindungsgemäßen Mittel keine Buildersubstanzen vorhanden, welche Calcium-fällende Eigenschaften aufweisen. Dementsprechend wird ein Mittel bevorzugt, welches insbesondere keine Carbonat-haltigen Salze enthält.

Der Einsatz anderer Buildersubstanzen, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen kann hingegen von Vorteil sein.

Organische Buildersubstanzen, welche in Handgeschirrspülmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Handgeschirrspülmitteln eingesetzt.

Der Wassergehalt des bevorzugten flüssigen und wässrigen Handgeschirrspülmittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder zusätzlicher Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken.

Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung der enzymatischen Handgeschirrspülmittel besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist das Glycerin sowie das 1,2 Propylenglykol.

Im Hinblick auf die manuelle Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel wird in einer bevorzugten Ausführungsform aber auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet.

Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise weitere Tenside, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung sowie weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina[®] AGS der Fa. BASF, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane[®] der Fa. BASF), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide[®] BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B.

Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), die in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein können.

Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%, wobei wie oben beschrieben auf Calcium-fällende Buildersubstanzen weitestgehend verzichtet wird.

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan[®] CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan[®] CP 10), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan[®] HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet[®] L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet[®] L-7608) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren[®] 5840, Tegopren[®] 5843, Tegopren[®] 5847, Tegopren[®] 5851, Tegopren[®] 5863 oder Tegopren[®] 5878.

Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol[®] CHT 12), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon[®] ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal[®] SL). Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet[®] MO-84 R2W, Tegopren[®] 5843 und Tegopren[®] 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Die für das erfindungsgemäße flüssige Mittel bevorzugte Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 min⁻¹ – gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ Brookfield LV DV II und Spindel 31 – im Bereich von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 200 bis 800 mPa·s, äußerst bevorzugt 300 bis 700 mPa·s, beispielsweise 300 bis 400 mPa·s. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann – insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels – durch Verdickungsmittel erhöht und/oder – insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels – durch die enthaltenen wasserlöslichen anorganischen Salze sowie durch Lösungsmittel verringert werden.

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure,

insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guarán, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2-15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol[®] erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver Keltrol[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol[®] RD (Readily Dispersable).

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich, z.B. Carbopol[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn[®] und Acusol[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn[®] 33 (vernetzt), Acusol[®] 810 und Acusol[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte

Carbopol® ETD2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473).

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann – insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% – zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Als antibakterielle Komponente können erfindungsgemäße Mittel auch elementares Silber und/oder eine Silberverbindung enthalten.

Milchsäure hat auch den Vorteil, dass sie wie Benzoessäure oder auch Salicylsäure als pH-Regulator und/oder Puffer-Substanz die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen bzw. verstärken kann

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen flüssigen Mittels kann aber auch mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Haut- und Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8,5 und insbesondere 5,5 bis 8,0, bevorzugt ist. Es hat sich gezeigt, dass das enzymhaltige Handgeschirrspülmittel, welches Calciumlactat als Enzymstabilisator enthält, bei pH-Werten oberhalb von 7 zu besonders hohe Enzymaktivitäten und damit Enzymstabilitäten auch nach einer Lagerung der Mittel bei 30 °C führen. Erfindungsgemäße Mittel mit einem pH-Wert oberhalb von 7 werden daher ganz besonders

bevorzugt. Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

Ein flüssiges Mittel kann weiterhin Hydrotrope enthalten. Hierbei handelt es sich um Löslichkeitsvermittler. Geeignete Hydrotrope sind beispielsweise Harnstoff, Butylglycol, oder aliphatische kurzkettige anionische oder amphotere Lösungsvermittler.

In einer Ausführungsform soll das erfindungsgemäße enzymhaltige und durch Calciumlactat stabilisierte Mittel zur Anwendung, also insbesondere zur Reinigung des verschmutzten Geschirrs, in Form eines Schaums entweder direkt auf die zu reinigende Oberfläche oder auf einen Schwamm, ein Tuch, eine Bürste oder ein anderes, gegebenenfalls angefeuchtetes, Reinigungshilfsmittel aufgetragen werden. Zur Schaumerzeugung eignet sich in besonderer Weise ein manuell aktivierter Sprühpender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühpender, selbst Druck aufbauende Sprühpender, Pumpsprühpender und Triggersprühpender, insbesondere Pumpschaumpender, wie sie beispielsweise von der Firma Airspray, der Firma Taplast, der Firma Keltec oder auch der Daiwa Can Company angeboten werden. Neben Triggerflaschen eignen sich auch Pumpsprühpender und Triggersprühpender mit einem Behälter aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat. Solche Triggerflaschen werden beispielsweise von der Firma Afa-Polytec angeboten. Der Sprühkopf ist vorzugsweise mit einer Schaumdüse ausgestattet. Daneben kann das Mittel auch unter Zusatz eines geeigneten Treibmittels (z.B. n-Butan, ein Propan/Butan-Gemisch, Kohlendioxid, Stickstoff oder ein CO₂/N₂-Gemisch) in eine entsprechende Aerosolsprühflasche gefüllt werden. Ein solcher Sprühpender ist jedoch weniger bevorzugt.

Dementsprechend kann das erfindungsgemäße Mittel in Form eines Erzeugnisses aus dem erfindungsgemäßen Mittel und einem Sprüh- oder Schaumpender, insbesondere Pumpschaumpender, in Verkehr gebracht werden.

Zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche wird das erfindungsgemäße insbesondere flüssige Handgeschirrspülmittel entweder direkt, das heißt unverdünnt, beispielsweise mittels eines Schwamms, auf die zu reinigende Oberfläche aufgebracht und anschließend mit Wasser wieder entfernt.

Alternativ kann das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel zunächst mit Wasser auf Konzentrationen von 1 : 1 bis 1 : 1000 verdünnt werden und anschließend wird die erhaltene Reinigungslösung mit der zu reinigenden Oberfläche in Kontakt gebracht.

Beispiel

Restaktivität nach Lagerung bei 30 °C:

Die folgenden erfindungsgemäßen manuellen Geschirrspülmittel M1 und M2 sowie das Vergleichsbeispiel V1 (siehe Tabelle 1; Mengenangaben in Gew.-%; Menge und Art an Parfüm, Farbstoff und Salzen waren in allen Rezepturen identisch) wurden 4 Wochen bei 30°C gelagert. Die Mittel waren direkt nach ihrer Herstellung wie auch nach der Lagerung klar. Der Farbeindruck des Farbstoffs hatte sich nicht verändert. Anschließend wurde die Restaktivität der eingesetzten Amylase mittels der Methode bestimmt, die in M. Lever, Carbohydrate Determination with 4-hydroxybenzoic acid hydrazide (PAHBAH): Effect of Bismuth on the Reaction, Anal. Biochem., 1977, 81, Seiten 21 bis 27 beschrieben ist.

Die Ergebnisse belegen die enzymstabilisierende Wirkung von Calciumlactat gegenüber nicht-stabilisierten manuellen Geschirrspülmitteln (V1).

Tabelle 1:

| Inhaltsstoff | M1 | M2 | V1 |
|---|---------|---------|-------------------|
| C14-C16-Fettalkoholethersulfat mit 2 EO | 8,8 | 8,8 | 8,8 |
| Cocoamidopropylbetain | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Stainzyme® 12L (Amylase) | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Calciumlactat | 1,0 | 1,0 | --- |
| Parfüm | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Farbstoff | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Salze | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Wasser | Auf 100 | Auf 100 | Auf 100 |
| pH* | 8,0 | 6,0 | 8,0 |
| Restaktivität | 73 % | 50 % | Nicht nachweisbar |

* Messbedingungen: unverdünnt, gemessen bei 20 °C; die Einstellung erfolgte mit Natriumhydroxid beziehungsweise Citronensäure

Patentansprüche

1. Verwendung von Calciumlactat in enzymhaltigen Handgeschirrspülmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1 zur Erhöhung der Stabilität von Amylase.
3. Enzymhaltiges Handgeschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
 - a) mindestens eine Calciumionenquelle und
 - b) Milchsäure oder ein Milchsäuresalz enthält.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Amylase-Zubereitung sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Enzyme enthält.
5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% Calciumlactat, bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel, aufweist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 5 bis 8,5 aufweist.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert oberhalb von 7 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/20 C11D3/386
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 2011/147665 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; EITING THOMAS [DE]; SENDOR-MUELLER DOROTA [D] 1 December 2011 (2011-12-01) cited in the application | 1-5 |
| Y | Seite 16, Zeilen 5-14; Zusammenfassung; claims 1-3,10 | 6,7 |
| Y | ----- US 4 318 818 A (LETTON JAMES C ET AL) 9 March 1982 (1982-03-09) cited in the application abstract; claims 1-15 ----- | 6,7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 18 June 2013 | Date of mailing of the international search report 24/06/2013 |
|---|--|

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054474

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2011147665 | A1 | 01-12-2011 | DE 102010029348 A1 | 08-12-2011 |
| | | | EP 2576753 A1 | 10-04-2013 |
| | | | US 2013079268 A1 | 28-03-2013 |
| | | | WO 2011147665 A1 | 01-12-2011 |
| ----- | | | | |
| US 4318818 | A | 09-03-1982 | CA 1166984 A1 | 08-05-1984 |
| | | | PH 17059 A | 24-05-1984 |
| | | | US 4318818 A | 09-03-1982 |
| ----- | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/20 C11D3/386
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 2011/147665 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; EITING THOMAS [DE]; SENDOR-MUELLER DOROTA [D] 1. Dezember 2011 (2011-12-01) in der Anmeldung erwähnt | 1-5 |
| Y | Seite 16, Zeilen 5-14; Zusammenfassung; Ansprüche 1-3,10 | 6,7 |
| Y | ----- US 4 318 818 A (LETTON JAMES C ET AL) 9. März 1982 (1982-03-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-15 ----- | 6,7 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juni 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Moonen, Peter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/054474

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2011147665 A1 | 01-12-2011 | DE 102010029348 A1 | 08-12-2011 |
| | | EP 2576753 A1 | 10-04-2013 |
| | | US 2013079268 A1 | 28-03-2013 |
| | | WO 2011147665 A1 | 01-12-2011 |
| ----- | | | |
| US 4318818 A | 09-03-1982 | CA 1166984 A1 | 08-05-1984 |
| | | PH 17059 A | 24-05-1984 |
| | | US 4318818 A | 09-03-1982 |
| ----- | | | |