

(19)



(11)

EP 3 078 732 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.10.2016 Patentblatt 2016/41

(51) Int Cl.:
C11D 3/33 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16163860.6**

(22) Anmeldetag: **05.04.2016**

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

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

(72) Erfinder:
• **VOCKENROTH, Inga Kerstin**
40597 Düsseldorf (DE)
• **KROPF, Christian**
40724 Hilden (DE)
• **MUNDT, Linda**
40764 Langenfeld (DE)

(30) Priorität: **10.04.2015 DE 102015206485**

(54) **GESCHIRRSPÜLMITTEL ENTHALTEND STICKSTOFFBASIERTE KOMPLEXBILDNER UND MGDA**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Geschirrspülmittel enthaltend stickstoffbasierte Komplexbildner der Formel (I) in Kombination mit MGDA, deren Verwendung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Spülgut sowie ein entsprechendes Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der hierin beschriebenen stickstoffbasierten Komplexbildner in Kombination mit MGDA zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Spülgut in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.

EP 3 078 732 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Geschirrspülmittel enthaltend bestimmte stickstoffbasierten Komplexbildner in Kombination mit MGDA, deren Verwendung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Spülgut sowie ein entsprechendes Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der hierin beschriebenen stickstoffbasierten Komplexbildner in Kombination mit MGDA zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Spülgut in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.

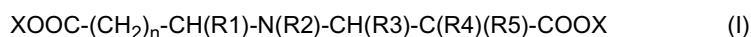
[0002] Zusätzlich zur allgemeinen Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen ist ein weiteres wichtiges Kriterium beim maschinellen Geschirrspülen die Inhibierung der Bildung von Belägen, insbesondere Kalkbelägen, auf dem Spülgut, die sich im Zuge des Spülvorgangs bilden können. Insofern besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit verbesserter Belagsinhibierung. Zusätzlich ist ein genereller Trend, aus Umweltschutzgründen beim maschinellen Geschirrspülen auf Phosphate zu verzichten, zu beobachten. Gerade phosphatfreie Formulierungen zeigen aber Nachteile bei der Verringerung von Kalkablagerungen und anderen Belägen, besonders auf Metall. Es stellt sich somit das Problem, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die eine gute Belagsinhibierung zeigen, ohne dass die Reinigungsleistung beeinträchtigt wird.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein, vorzugsweise phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, das eine verbesserte Belagsinhibierung aufweist.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz bestimmter N-basierter Komplexbildner, die als Phosphat-Ersatz eingesetzt werden können, in maschinellen Geschirrspülmitteln, die zusätzlich Methylglycindiessigsäure (MGDA) enthalten, überraschenderweise zu einer verbesserten Belagsinhibierung führt.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend

- (a) Methylglycindiessigsäure (MGDA); und
- (b) mindestens einen N-basierten Komplexbildner der Formel (I)



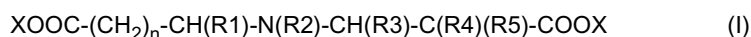
wobei

- X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;
- R1 H, C1-C10 Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;
- R2 H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX ist;
- R3 H, C1-C10 Alkyl oder COOX ist;
- R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C1-C10 Alkyl sind; und
- n 0 oder 1 ist.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

[0007] Noch ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren bei dem ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel insbesondere zu dem Zweck, die Belagsinhibierung zu verbessern, zum Einsatz kommt.

[0008] Schließlich richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf die Verwendung eines N-basierten Komplexbildners der Formel (I)



wobei

- X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;
 - R1 H, C1-C10 Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;
 - R2 H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX ist;
 - R3 H, C1-C10 Alkyl oder COOX ist;
 - R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C1-C10 Alkyl sind; und
 - n 0 oder 1 ist;
- in Kombination mit MGDA, insbesondere in Kombination mit einem MGDA-haltigen Geschirrspülmittel, zur Steigerung

rung der Belagsinhibierung in maschinellen Geschirrspülverfahren.

[0009] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

[0010] 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.

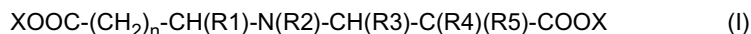
[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0012] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0013] Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, so genannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise Polymeric Ethers, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise Surfactants - Cleansing Agents, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

[0014] Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

[0015] Die erfindungsgemäß eingesetzten N-basierten Komplexbildner sind Verbindungen der Formel (I)



[0016] Dabei steht X für H, ein Alkalimetall oder Ammonium; R1 für H, C1-C10 Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX; R2 für H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX; R3 für H, C1-C10 Alkyl oder COOX; R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander für H, OH oder C1-C10 Alkyl; und n ist 0 oder 1.

[0017] "Alkyl", wie hierin verwendet, bezieht sich auf gesättigte geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1-10, vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatomen und schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl und tert-Butyl.

[0018] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist X H, ein Alkalimetall oder Ammonium; R1 H oder C1-C10 Alkyl; R2 H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX; R3 H, C1-C10 Alkyl oder COOX; R4, R5, R6 und R7 sind unabhängig voneinander H, OH oder C1-C10 Alkyl; und n ist 0 oder 1; mit der Maßgabe, dass, wenn R1 H, R2 CH₂COOX und n=0 ist, R3 COOX ist.

[0019] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, insbesondere H oder Methyl. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist R2 H oder C1-C10 Alkyl, R3 COOX, R4 OH, R5 H und n=0. In noch anderen bevorzugten Ausführungsformen ist R2 CH₂COOX, R3 H oder COOX, R4 H oder OH, R5 H und n=0.

[0020] In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist H, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist C1-C10 Alkyl, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In noch weiteren konkreten Ausführungsformen ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist H, R4 ist H, R5 ist H und n=0. In noch weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist COOX, R4 ist H, R5 ist H und n=0. In weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist H, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C1-C10 Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0.

[0021] Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß geeignete N-basierte Komplexbildner schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin (DHEG), N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-alanin, N,N-Biscar-

boxymethyl- β -alanin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-sarkosin und N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-iminodiessigsäure. In allen vorgenannten Ausführungsformen können sowohl die freien Säuren als auch die entsprechenden Salze, insbesondere die Alkalimetallsalze, vorzugsweise die Natriumsalze, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist DHEG bzw. dessen Salze.

[0022] Es ist selbstverständlich, dass, falls die N-basierten Komplexbildner chiral sind, alle Enantiomere oder Diastereomere eingesetzt werden können und zwar jeweils als solche, als Racemate oder beliebige Mischungen.

[0023] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten N-basierten Komplexbildner, die wie oben definiert sind, die Eigenschaft, in Gegenwart von Methylglycindiessigsäure (MGDA) die Belagsinhibierung zu steigern, und führen daher zu einer insgesamt verbesserten Leistung des Geschirrspülmittels.

[0024] Dabei ist in der Regel unter der Verbesserung der Belagsinhibierung zu verstehen, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel die Entstehung von Belägen auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine im Vergleich zu der Verwendung von Geschirrspülmitteln, die die erfindungsgemäßen Komplexbildner nicht enthalten, merklich reduziert ist.

[0025] Die Komplexbildner, d.h. die Komplexbildner der Formel (I) und MGDA, kommen üblicherweise in Gesamtmengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des angewendeten Mittels, zum Einsatz. Bevorzugte Mengen sind 2 bis 35 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 25 Gew.-%.

[0026] Dabei kann das Gewichtsverhältnis von MGDA zu dem mindestens einen Komplexbildner der Formel (I) 1:4 bis 4:1, vorzugsweise 1:2 bis 2:1, besonders bevorzugt ungefähr 1:1 betragen.

[0027] In verschiedenen Ausführungen werden MGDA und DHEG eingesetzt, insbesondere in Gewichtsverhältnissen von 2:1 bis 1:2, vorzugsweise ungefähr 1:1, und Mengen von 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0028] "Ungefähr", wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet, bezieht sich auf den entsprechenden Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$.

[0029] Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel, die MGDA und den mindestens einen N-basierten Komplexbildner enthalten, können fester oder flüssiger Natur sein und insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das maschinelle Geschirrspülmittel in einer vorportionierten Form vor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das maschinelle Geschirrspülmittel mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen auf, wodurch es möglich ist, nicht kompatible Inhaltsstoffe voneinander zu trennen, oder Zusammensetzungen in Kombination anzubieten, welche zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Geschirrspülmaschine zum Einsatz kommen. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die maschinellen Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegen. Dabei liegt mindestens eine der Zusammensetzungen fest und/oder mindestens eine der Zusammensetzungen flüssig vor, wobei die Komplexbildner und MGDA in mindestens einer der Zusammensetzungen enthalten sind, aber auch in mehreren Zusammensetzungen vorliegen können.

[0030] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen weiteren Bestandteil, insbesondere mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, einschließlich weiteren Komplexbildnern, Tensiden, Polymeren, Enzymen, Enzymstabilisatoren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, insbesondere Katalysatoren auf Mangan- oder Kobalt-Basis, Korrosionsinhibitoren und Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

[0031] Nachfolgend werden mögliche Inhaltsstoffe beschrieben, welche vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können.

[0032] Vorteilhafterweise können zusätzliche Gerüststoffe eingesetzt werden. Zu den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate und organische Cobuilder. Vorzugsweise sind die Mittel phosphatfrei. "Phosphatfrei", wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass die Mittel weniger als 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an Phosphaten enthalten, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 0,1 Gew.-%. Phosphonate, wie HEDP, sind aber explizit davon ausgenommen und fallen im Kontext der vorliegenden Erfindung nicht unter den Begriff "Phosphate".

[0033] Vorzugsweise können kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0034] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

[0035] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Überrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

[0036] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

[0037] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat, eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0038] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

[0039] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0040] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0041] Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Mittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und dass der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt.

[0042] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0043] 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.

[0044] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure

mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0045] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0046] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0047] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0048] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

[0049] Die erfindungsgemäßen Mittel können Tenside enthalten, wobei zur Gruppe der Tenside die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt werden.

[0050] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0051] Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0052] 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.

[0053] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

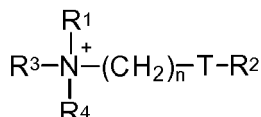
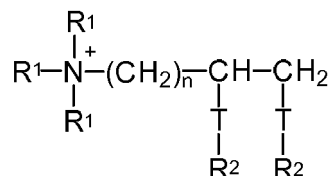
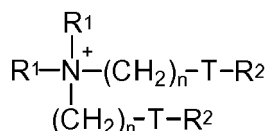
[0054] Als bevorzugte Tenside können schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt werden. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise 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, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte 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.

[0055] Insbesondere bevorzugt sind 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.

[0056] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole.

[0057] Aniontenside können ebenfalls als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt werden. Zu ihnen zählen insbesondere Alkylbenzolsulfonate, (Fett-)Alkylsulfate, (Fett-)Alkylethersulfate sowie Alkansulfonate. Der Gehalt der Mittel an Aniontensiden beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%.

[0058] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0059] In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

[0060] Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in maschinellen Geschirrspülmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0061] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

[0062] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0063] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0064] Bevorzugt 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.

[0065] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels

wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;

- die 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.

[0066] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0067] Vorzugsweise enthalten die Mittel der vorliegenden Erfindung mindestens eine Enzymzubereitung oder Enzymzusammensetzung, die ein oder mehrere Enzyme enthält. Geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, 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 Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Die Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0068] Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von *Bacillus*-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0069] Beispiele für die in Wasch- und Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, insbesondere aus *Bacillus lentus* DSM 5483, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

[0070] Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0071] Einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

[0072] 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.

[0073] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können 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).

[0074] Ein Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden.

Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Geschirrspülmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0075] 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.

[0076] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalienundurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0077] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0078] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0079] Bevorzugt werden insbesondere solche Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0080] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0081] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0082] Die Bleichmittel sind eine mit besonderem Vorzug einsetzbare wasch- oder reinigungsaktive Substanz. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel.

[0083] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0084] Erfindungsgemäß werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

[0085] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere

Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0086] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] Die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegt, werden besonders bevorzugt. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0090] Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 und 22 g auf. Um ein optimales Reinigungs- und Klarspülergebnis zu erzielen, werden solche maschinellen Geschirrspülmittel bevorzugt, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit vorliegen und zwischen 0,001 und 1 g, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1 g, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,07 g und insbesondere zwischen 0,01 und 0,05 g des Polymers a) bzw. zwischen 0,1 und 2,5 g, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 g, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,9 g und insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 g nichtionische(s) Tensid(e) b) enthalten. 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.

[0091] Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0098] 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.

[0099] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0100] 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.

[0101] Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel 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.

[0102] Eine typische Rahmenrezeptur für ein vorzugsweise einsetzbares maschinelles Geschirrspülmittel, beispielsweise in Tablettenform, umfasst folgende Stoffe:

Citrat	10-50 Gew.-%
Natriumcarbonat	10-30 Gew.-%
Natriumpercarbonat	5-18 Gew.-%
Bleichaktivator	0,5-5 Gew.-%
Bleichkatalysator	0,01-1 Gew.-%
Sulfopolymer	2,5-15 Gew.-%
Polycarboxylat	0,1-10 Gew.-%
Niotensid	0,5-10 Gew.-%
Phosphonat	0,5-5 Gew.-%
Protease	0,1-5 Gew.-%
Amylase	0,1-5 Gew.-%,

wobei sich die Angabe in Gew.-% jeweils auf das gesamte Mittel beziehen. Statt des oder eines Teils des Citrats können die hierin beschriebenen Kombinationen von MGDA und dem mindestens einen weiteren N-basierten Komplexbildner eingesetzt werden.

[0103] Weitere beispielhafte Rezepturen, in denen die hierin beschriebenen Komplexe in den angegebenen Mengen

eingesetzt werden können, sind die folgenden:

Phosphatfreie, feste Geschirrspülmittelformulierung (Tab):

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
Na-Citrat	15,00-20,00
Phosphonat (z.B. HEDP)	0,00-7,50
MGDA/N-basierter Komplexbildner	5,00-25,00
Silikat	10,00-35,00
Soda	12,50-25,00
Na-Percarbonat	10,00-15,00
Bleichkatalysator	0,02-0,50
TAED	2,00-3,00
Niotensid	2,50-10,00
Polycarboxylat	5,00-10,00
Kationisches Acrylat-Copolymer	0,25-0,75
PVP (quervernetzt)	0,00-1,50
Protease	1,50-5,00
Amylase	0,50-3,00
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00-0,50
Parfüm	0,05-0,15
Farbstoff	0,00-1,00
Zn-Acetat wasserfrei	0,10-0,30
Na-Sulfat	0,00-25,00
Wasser	0,00-1,50
pH-Stellmittel	1,00-1,50
Prozesshilfsmittel	0,00-5,00

Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel 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.

[0104] 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: Synthese von N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin bzw. dessen Na-Salz

[0105] 0,1 mol Natriumhydroxid werden in 50 ml Wasser gelöst, anschließend wird 0,1 mol Glycin addiert. Zur Lösung wird 0,1 mol Epoxybernsteinsäure (Di-Natriumsalz) gegeben und daraufhin 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird eingengt.

Beispiel 2: Rezeptur

[0106]

Tabelle 1: Zusammensetzung des maschinellen Geschirrspülmittels

Rohstoffe	P-frei	
	gesamt	
	%	g/job
Citronensäure	1,60	0,32
Na-Citrat	20,00	4,00
HEDP	5,00	1,00
MGDA	16,00	3,20
Soda schwer	15,50	3,10
Na-Percarbonat	15,00	3,00
Bleichkatalysator	1,00	0,20
TAED	2,90	0,58
Niotenside	6,00	1,20
Benzotriazol	0,30	0,06
Polyacrylat-Polymer	5,00	1,00
Sulfopolymer	5,00	1,00
Acrylcopolymer	0,50	0,10
Protease	3,90	0,78
Amylase	0,80	0,16
Parfüm	0,07	0,01
Farbstoffe	0,74	0,15
Zn-Acetat wasserfrei	0,20	0,04
PEG 4000 Schuppen	0,50	0,10
	100,01	20,00

Beispiel 3:

[0107] Die Belagsinhibierung wurde in Miele Haushaltsmaschinen im 65 °C -Programm nach 30 Zyklen bestimmt. In der erfindungsgemäßen Rezeptur wurde die Hälfte des MGDA durch DHEG ausgetauscht. Als weiterer Vergleich wurde die gesamte Menge MGDA gegen DHEG ausgetauscht.

Tabelle 2: Belagsinhibierung auf Spülgut

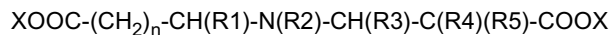
Produkt	Glasteller schwarz	Plastik SAN	Messer Melody	
V1 MGDA	6,7	7,0	6,3	Rezeptur schlechter als Referenz
V2 DHEG	4,7	7,3	8,0	Rezeptur gleich Referenz
EI ½ MGDA + ½ DHEG	7,3	8,0	8,0	Rezeptur besser als Referenz

[0108] Wie man erkennt, zeigt die Mischung der beiden Komplexbildner eine Verbesserung der Belagsinhibierung. Die Leistung ist stärker beim Austausch eines Teils des MGDA im Vergleich zum Komplett-Austausch.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend

- (a) Methylglycindiessigsäure (MGDA); und
 (b) mindestens einen N-basierten Komplexbildner der Formel



wobei

- X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;
 R1 H, C1-C10 Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;
 R2 H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX ist;
 R3 H, C1-C10 Alkyl oder COOX ist;
 R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C1-C10 Alkyl sind; und
 n 0 oder 1 ist.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R1 H oder C1-C10 Alkyl ist.3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (i) R2 H oder C1-C10 Alkyl, R3 COOX, R4 OH, R5 H und n = 0 ist; oder
 (ii) R2 CH₂COOX, R3 H oder COOX, R4 H oder OH, R5 H und n=0 ist.

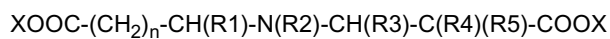
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der N-basierte Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin (DHEG), N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-alanin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-sarkosin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-iminodiessigsäure und den Alkalimetallsalzen, insbesondere Na Salzen, davon.5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der N-basierte Komplexbildner in einem maschinellen Geschirrspülmittel enthalten ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der N-basierte Komplexbildner in einer Menge von 0,1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 35, noch bevorzugter 5 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von MGDA und dem mindestens einen N-basierten Komplexbildner 1:4 bis 4:1, vorzugsweise ungefähr 1:1 beträgt.7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der N-basierte Komplexbildner in einem maschinellen Geschirrspülmittel enthalten ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (1) das maschinelle Geschirrspülmittel in fester Form vorliegt; und/oder
 (2) das maschinelle Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegt; und/oder
 (3) das maschinelle Geschirrspülmittel mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen aufweist, von denen mindestens eine Zusammensetzung fest und/oder eine Zusammensetzung flüssig vorliegt, wobei der mindestens eine N-basierte Komplexbildner in mindestens einer der Zusammensetzungen enthalten sind; und/oder
 (4) das maschinelle Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.

8. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1-7 zur Steigerung der Belagsinhibierung auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

9. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-7 zum Einsatz kommt.

10. Verwendung eines N-basierten Komplexbildners der Formel



5 wobei

X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;

R1 H, C1-C10 Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;

R2 H, C1-C10 Alkyl oder CH₂COOX ist;

10 R3 H, C1-C10 Alkyl oder COOX ist;

R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C1-C10 Alkyl sind; und

n 0 oder 1 ist;

15 in Kombination mit MGDA, insbesondere in Kombination mit einem MGDA-haltigen Geschirrspülmittel, zur Steigerung der Belagsinhibierung in maschinellen Geschirrspülverfahren.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 16 3860

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2007 019458 A1 (BASF SE [DE]) 30. Oktober 2008 (2008-10-30)	1-10	INV. C11D3/33
Y	* Ansprüche 1,5 * * Beispiele * * Seite 12, Absatz 94 - Seite 13, Absatz 100 *	1-10	
Y	EP 0 892 040 A2 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; TEIKOKU CHEMICAL IND CO LTD [JP]) 20. Januar 1999 (1999-01-20) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 2 *	1-10	
Y	DE 10 2012 218019 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 3. April 2014 (2014-04-03) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 2, Absatz 9 - Seite 8, Absatz 23 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. September 2016	Prüfer Neys, Patricia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 16 16 3860

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

05-09-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007019458 A1	30-10-2008	CA 2684533 A1	06-11-2008
		CN 101688155 A	31-03-2010
		DE 102007019458 A1	30-10-2008
		EP 2148918 A1	03-02-2010
		JP 5595263 B2	24-09-2014
		JP 2010525128 A	22-07-2010
		KR 20100016623 A	12-02-2010
		US 2010294309 A1	25-11-2010
		WO 2008132133 A1	06-11-2008

EP 0892040 A2	20-01-1999	DE 69811786 D1	10-04-2003
		DE 69811786 T2	23-10-2003
		EP 0892040 A2	20-01-1999
		US 6103686 A	15-08-2000

DE 102012218019 A1	03-04-2014	DE 102012218019 A1	03-04-2014
		WO 2014053365 A1	10-04-2014

EPO FORM P0461

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