

(19)



(11)

EP 3 712 236 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.09.2020 Patentblatt 2020/39

(51) Int Cl.:

C11D 1/83 (2006.01)

C11D 1/75 (2006.01)

C11D 1/22 (2006.01)

C11D 1/29 (2006.01)

C11D 1/14 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19164067.1**

(22) Anmeldetag: **20.03.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

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

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Schmeling, Marianne**
41352 Korschenbroich (DE)
- **Buisker, Detlef**
45134 Essen (DE)
- **Jaeschke, Ute**
51371 Leverkusen (DE)

(54) **VERBESSERUNG DER LÖSLICHKEIT VERSCHIEDENER TENSIDSYSTEME DURCH ANWENDUNG VON PHOSPHONATEN**

(57) Handgeschirrspülmittel, enthaltend

(A) ein Komplexbildner; und

(B) gegebenenfalls mindestens ein anionisches Tensid; und

(C) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches Tensid;

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Tensid (B) oder (C) vorliegt, und dass der Komplexbildner eine Phosphonat Gruppe als Strukturelement aufweist.

Verwendung des Geschirrspülmittels zum manuellen Reinigen von Geschirr.

EP 3 712 236 A1

Beschreibung

[0001] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf ein Geschirrspülmittel enthaltend einen Komplexbildner und wenigstens ein Tensid. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zum manuellen Reinigen von Geschirr.

[0002] Geschirrspülmittel, insbesondere flüssige Geschirrspülmittel für die manuelle Reinigung von Geschirr sind bekannt. Organischen Lösungsmittel werden solchen Geschirrspülmitteln zugesetzt, um das Fließverhalten und insbesondere die Löslichkeit von Tensiden in den Geschirrspülmitteln zu verbessern. Im Hinblick auf die Nachhaltigkeit, Verträglichkeit mit der Haut und einen einfacheren Herstellungsprozess wäre es wünschenswert, Geschirrspülmittel mit einem möglichst geringen Anteil an organischen Lösungsmitteln herzustellen.

[0003] Diese Aufgabe wurde von den Erfindern der vorliegenden Erfindung überraschend durch das Bereitstellen eines Geschirrspülmittels, welches ein Tensidsystem enthält, welches neben einem anionischen oder nichtionischen Tensid einen Komplexbildner mit einer Phosphonat Gruppe als Strukturelement aufweist, gelöst. Es wurde überraschend gefunden, dass durch die Zugabe eines solchen Komplexbildners eine Verbesserung der Löslichkeit des Tensidsystems erreicht wurde und folglich organische Lösungsmittel eingespart werden konnten. Durch die Verminderung von organischen Lösungsmitteln kann zudem der Herstellungsprozess für die Geschirrspülmittel der vorliegenden Erfindung verkürzt werden.

[0004] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein Geschirrspülmittel, bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend (A) ein Komplexbildner; und (B) gegebenenfalls mindestens ein anionisches Tensid; und (C) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches Tensid; mit der Maßgabe, dass mindestens ein Tensid (B) oder (C) vorliegt, und dass der Komplexbildner (A) eine Phosphonat Gruppe als Strukturelement aufweist.

[0005] In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung ferner auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zur manuellen Reinigung von Geschirr.

[0006] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Tensid" bedeutet daher beispielsweise, dass nur eine Art von Tensidverbindung oder mehrere verschiedene Arten von Tensidverbindungen, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

[0007] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Geschirrspülmitteln angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die in dem Geschirrspülmittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem Tensid", auf die Gesamtmenge von Tensiden, welche in dem Geschirrspülmittel enthalten sind, bezieht, wenn nicht explizit etwas anderes angegeben ist.

[0008] Zahlenwerte, die hierin ohne Dezimalstellen angegeben sind, beziehen sich jeweils auf den vollen angegebenen Wert mit einer Dezimalstelle. So steht beispielsweise "99%" für "99,0%".

[0009] Der Ausdrücke "ungefähr" "ca." oder "etwa", in Zusammenhang mit einem Zahlenwert, bezieht sich auf eine Varianz von $\pm 10\%$ bezogen auf den angegebenen Zahlenwert, bevorzugt $\pm 5\%$, besonders bevorzugt $\pm 1\%$.

[0010] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass die jeweilige Verbindung grundsätzlich enthalten sein kann, dann allerdings in einer Menge vorliegt, die eine Funktion der anderen Komponenten nicht beeinträchtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von" einer bestimmten Verbindung bevorzugt ein Gesamtgewicht von unter 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, insbesondere frei von dieser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, angesehen.

[0011] Numerische Bereiche, die in dem Format "in/von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0012] Angaben über das Molekulargewicht beziehen sich auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht in g/mol, falls nicht explizit das zahlenmittlere Molekulargewicht genannt ist. Molekulargewichte werden bevorzugt mittels GPC unter Verwendung von Polystyrol-Standards ermittelt.

[0013] 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.

[0014] Sind Bestandteile der vorliegenden Mittel Salze, so handelt es sich dabei bevorzugt um Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der jeweiligen Verbindungen, stärker bevorzugt um die Alkalimetallsalze, insbesondere um die Natrium- oder Kaliumsalze, am stärksten bevorzugt Natriumsalze, davon. Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der

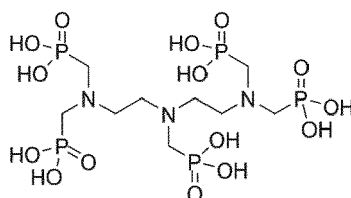
halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0015] In der vorliegenden Erfindung sind substituierte Reste bevorzugt solche Reste, in welchen der Substituent ausgewählt ist aus -F, -Cl, -Br, -OH, -OC₁₋₄Alkyl, =O, -NH₂, oder -N(C₁₋₄Alkyl)₂, bevorzugt ersetzt dabei der Substituent ein oder mehrere H Atome.

[0016] 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 oder jede Ausführungsform aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Beispielsweise können beschriebene Merkmale oder Ausführungsformen der Geschirrspülmittel auch auf die beanspruchten Verwendungen angewendet werden, und umgekehrt. 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.

[0017] Der Ausdruck, dass der "Komplexbildner eine Phosphonat Gruppe als Strukturelement aufweist" ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung dahingehend zu verstehen, dass sich der Komplexbildner strukturell von Phosphonsäure oder Phosphonat ableitet, d.h. dass der Komplexbildner Phosphonsäure oder Phosphonat selbst als Strukturelemente aufweist oder aber hiervon abgeleitete Strukturen (Derivate), die sich formal durch Substitution von Resten und/oder Hinzufügung von Resten zu Phosphonsäure bzw. Phosphonat darstellen.

[0018] Der Komplexbildner ist bevorzugt eine Aminmethylenphosphonsäure, also eine über eine C1 Einheit an einen Aminstickstoff angebundene Phosphonsäure. Der Komplexbildner ist weiter bevorzugt Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure):



[0019] Der Begriff Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) schließt nicht aus, dass ein oder mehrere oder gar alle der Säurefunktionen als Salze vorliegen, wobei Erdalkali und Alkalimetallsalze bevorzugt sind, wobei am meisten Alkalimetallsalze bevorzugt sind, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, insbesondere Natriumsalze.

[0020] Der Komplexbildner ist bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% vorhanden, weiter bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% und noch weiter bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an Geschirrspülmittel.

[0021] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel umfasst ein Tensidsystem. Als Tensidsystem wird die Gesamtheit der in dem Geschirrspülmittel enthaltenen Tenside bezeichnet, wobei das Tensidsystem erfindungsgemäß mindestens ein anionisches Tensid oder mindestens ein nichtionisches Tensid umfasst oder daraus besteht.

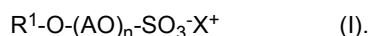
[0022] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel ist in einer bevorzugten Ausführungsform im Wesentlichen frei von kationischen Tensiden.

[0023] Als anionische Tenside sind alle für Geschirrspülmittel bekannten anionischen Tenside geeignet. Dieses ist bevorzugt in 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt in 5 bis 35 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten ist; und/oder

[0024] Das anionische Tensid kann ein alpha-Olefin sulfonat sein. Dieses kann dabei aus bekannten alpha-Olefin sulfonaten ausgewählt werden. Bevorzugt ist es ausgewählt aus C₁₀₋₂₀ alpha-Olefin sulfonaten, stärker bevorzugt aus linearen C₁₀₋₂₀ alpha-Olefin sulfonaten. Insbesondere ist es ausgewählt aus C₁₂₋₁₄ alpha-Olefin sulfonaten; am stärksten bevorzugt ist es ein lineares C₁₂₋₁₄ alpha-Olefin sulfonat. Ein geeignetes alpha-Olefin sulfonat ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Bio-Terge® AS-40 der Firma Stephan kommerziell erhältlich.

[0025] In einer Ausführungsform ist das mindestens eine anionische Tensid ausgewählt aus Ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten und Mischungen davon.

[0026] Bevorzugte Ethersulfate sind solche der Formel (I)



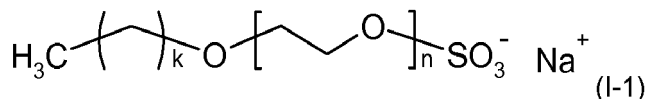
[0027] In dieser Formel (I) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokos-

fettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen.

[0028] X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½Zn²⁺, ½Mg²⁺, ½Ca²⁺, ½Mn²⁺, und deren Mischungen.

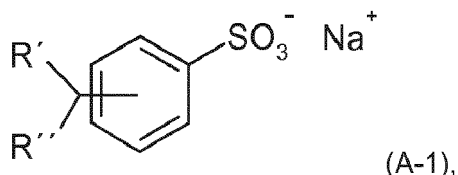
[0029] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxid-gruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0030] Bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate der Formel I-1



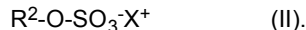
mit k = 11 bis 19, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. Besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C₁₂₋₁₄ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO (k = 11-13, n = 2 in Formel I-1).

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das weitere anionische Tensid ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel A-1



[0032] In der R' und R'' unabhängig voneinander H oder einen linearen C₂₋₁₈ Alkylrest darstellen, wobei mindesten ein Rest nicht H ist. Besonders bevorzugt ist es Cumolsulfonat.

[0033] Weitere geeignete anionischen Tenside sind die Alkylsulfate der Formel



[0034] In dieser Formel (II) steht R² für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R² sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R² sind abgeleitet von C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀₋₂₀-Oxoalkoholen.

[0035] X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½Zn²⁺, ½Mg²⁺, ½Ca²⁺, ½Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0036] Falls vorhanden, so ist das mindestens eine nichtionische Tensid in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt in 1 bis 8 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten.

[0037] Als nichtionische Tenside sind alle für Geschirrspülmittel bekannten nichtionischen Tenside geeignet.

[0038] In einer Ausführungsform ist das mindestens eine nichtionische Tensid ausgewählt aus Aminoxiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylglykosiden und alkoxylierten Alkoholen und Mischungen davon.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine nichtionische Tensid ausgewählt aus Aminoxiden, also Verbindungen, die die Formel R¹R²R³NO aufweisen, worin jedes R¹, R² und R³ unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxysubstituierte, C₁-C₃₀ Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R¹ C₁₂-C₁₈ Alkyl und R² und R³ jeweils unabhängig C₁-C₄ Alkyl sind, insbesondere C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxide bzw. Mischungen, die auch C₁₆ und C₁₈-Alkyldimethylaminoxide enthalten, sind gegenüber C₁₂-C₁₄ Alkyldimethylaminoxiden bevorzugt. In gleicher Art und Weise sind generell Aminoxide in denen R¹ auch C₁₆- und C₁₈-Reste umfasst gegenüber solchen, in denen R¹ nur C₁₂₋₁₄ Reste umfasst, bevorzugt. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die eingesetzten Aminoxide daher mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 40 Gew.-%, am bevorzugtesten mindestens 50 Gew.-%, 60 Gew.-%, 70 Gew.-% oder 80 Gew.-% C₁₆₋₁₈ Aminoxide

bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminoxide. In solchen Ausführungsformen kann der Rest der Aminoxide aus C₁₂₋₁₄ Aminoxiden bestehen. Es hat sich gezeigt, dass solche langkettigen Aminoxide den kürzerkettigen im Hinblick auf die Reinigungsleistung, insbesondere in der beschriebenen Tensidkombination, überlegen sind.

[0040] Bevorzugt ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus C₁₂₋₁₈ Aminoxiden, insbesondere aus C₁₂₋₁₈ Alkyldimethylaminoxiden.

[0041] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0042] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0043] Ebenfalls geeignet sind 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.

[0044] In einer Ausführungsform sind die nichtionischen Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole ausgewählt. 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) oder Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise 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 Beispielaus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₈₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-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 5 EO.

[0045] In verschiedenen Ausführungsformen beträgt die Gesamtmenge der Tenside, d.h. des Tensidsystems, bezogen auf das Gewicht des Mittels 2,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, noch bevorzugter 6 bis 40 Gew.-%.

[0046] Das Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden Erfindung kann ferner mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organischen Lösungsmitteln, Enzymen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthalten.

[0047] In einer Ausführungsform sind die Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Geschirrspülmittelmittel. Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Wassergehalt mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Geschirrspülmittel.

[0048] Daneben können dem Geschirrspülmittel organische Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete organische Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0049] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel können in verschiedenen Ausführungsformen ferner mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease enthalten. Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Ansammlungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

[0050] Bei den erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Proteasen handelt es sich vorzugsweise um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante vorzugsweise aus einer der folgenden ausgewählt ist:

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),
- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, vorzugsweise aus *Bacillus lentus* (DSM 5483),
- 5 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- 10 - der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

[0051] Beispiele für die in den hierin beschriebenen Mitteln einsetzbaren Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Bevorzugt sind hier insbesondere solche Protease-Varianten, die gegenüber dem BLAP wt (Wildtyp) Enzym, in der Zählung gemäß BLAP wt, mindestens eine Mutation an R99 aufweisen, insbesondere R99E oder R99D, insbesondere bevorzugt ist R99E, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere bevorzugt sind die BLAP-Varianten, wie sie in SeqID No 4 oder 5 der WO 2014/177430 beschrieben sind.

[0052] In den hierin beschriebenen Geschirrspülmitteln können die einzusetzenden Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In flüssigen Mitteln werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0053] Die Proteasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0054] 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.

[0055] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0056] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können alternativ oder neben der mindestens einen Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen.

[0057] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält besonders bevorzugt ferner mindestens eine Amylase.

[0058] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine β -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase. Die genannten Enzyme können alle wie oben für die Proteasen beschrieben konfektioniert sein.

[0059] In erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist das mindestens ein Enzym, vorzugsweise die mindestens eine Protease und/oder mindestens eine Amylase in einer Menge von 0,01 - 1,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 - 1,2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, in diesem enthalten.

[0060] In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym/die Enzyme mit Enzymstabilisatoren in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des

Gesamtgewichts der Enzym-Zubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen 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. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Geschirrspülmittel führen. Geeignete Enzymstabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt. In verschiedenen Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße Mittel dementsprechend zusätzlich einen oder mehrere Enzymstabilisatoren aufweisen.

[0061] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0062] Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe 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.-%.

[0063] 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.

[0064] Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, 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-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

[0065] 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.

[0066] 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; (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 C₁₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören.

[0067] 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.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0068] 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.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0069] Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

[0070] Daneben können noch ein oder mehrere weitere - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Cognis), 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) oder Acticide MBR 1, organische Salze, Desinfektionsmittel, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende 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, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0071] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei - insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit - ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8,5, insbesondere 5,5 bis 8, bevorzugt ist.

[0072] In einer Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel ferner Kaliumacetat.

[0073] 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.

[0074] Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden.

[0075] Die Herstellung des Geschirrspülmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren.

Beispiel:

[0076]

Tabelle 1

Rohmaterial	Gew.-%
Na-Cumolsulfonat	1,20
Propanediol 1,2	2,40
DTPMP	1,25
Ethanol	5,00
C12-14 alpha-Olefinsulfonat	24,79
Amin oxide, C12-18	6,20
Acticide (Konservierung)	0,10
Parfüm	0,38
Liquitint Blue (Farbstoff)	0,0306
Kaliumacetat	0,20
NaCl	0,1
Wasser	Ad 100%

[0077] Alle Angaben beziehen sich auf die Aktivstoffmenge. Im vorliegenden Beispiel wurde DTPMP, d.h. Diethylen-triaminpentakis(methylenphosphonsäure, verwendet (Dequest 2066; Italmatch Chemicals).

[0078] Es wurde ein Geschirrspülmittel durch Vermischen der in Tabelle 1 genannten Komponenten hergestellt. Das Geschirrspülmittel des Beispiels 1 zeigte eine gute Löslichkeit, verhindert eine unerwünschte Hautbildung und zeigte ein klares Erscheinungsbild. Der pH-Wert beträgt 7,9, wobei die pH-Wert Einstellung durch Verwenden von Citronensäure erfolgte.

Vergleichsbeispiel:

[0079]

Tabelle 2

Rohmaterial	Gew.-%
Na-Cumolsulfonat	1,20
Propanediol 1,2	2,40
DTPMP	0
Ethanol	5,00
Natriumlaurylsulfat	24,79
Amine oxide, C12-18	6,20
Acticide (Konservierung)	0,10
Parfüm	0,38
Liquitint Blue (Farbstoff)	0,0306
Kaliumacetat	0,20
NaCl	0,1
Wasser	Ad 100%

[0080] Im vorliegenden Vergleichsbeispiel wird kein DTPMP verwendet.

[0081] Es wurde ein Geschirrspülmittel durch Vermischen der in Tabelle 2 genannten Komponenten hergestellt. Die Zusammensetzung zeigte eine Hautbildung und wies eine schlechte Löslichkeit auf. Der pH-Wert beträgt 7,9, wobei die pH-Wert Einstellung durch Verwenden von Citronensäure erfolgte.

Patentansprüche

1. Handgeschirrspülmittel, enthaltend

- (A) ein Komplexbildner; und
- (B) gegebenenfalls mindestens ein anionisches Tensid; und
- (C) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches Tensid;

mit der Maßgabe, dass mindestens ein Tensid (B) oder (C) vorliegt, und dass der Komplexbildner eine Phosphonat Gruppe als Strukturelement aufweist.

2. Geschirrspülmittel gemäß dem vorhergehenden Anspruch 1, wobei der Komplexbildner eine Aminmethylenphosphonsäure ist.

3. Geschirrspülmittel gemäß dem vorhergehenden Anspruch 2, wobei der Komplexbildner Diethylentriaminpenta-kis(methylenphosphonsäure) ist.

4. Geschirrspülmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine anionische Tensid

- (i) in 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt in 4 bis 35 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten ist; und/oder
- (ii) ausgewählt ist aus Ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, und Mischungen davon, bevorzugt Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere Cumolsulfonat ist.

5. Geschirrspülmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine nichtionische Tensid

- (i) in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt in 1 bis 8 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels enthalten ist; und/oder
- (ii) ausgewählt ist aus Aminoxiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylglykosiden und alkoxylierten Alkoholen, bevorzugt Aminoxiden, besonders bevorzugt aus C₁₂₋₁₈ Aminoxiden,

insbesondere aus C₁₂₋₁₈ Alkyldimethylaminoxiden.

- 5 6. Das Geschirrspülmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Tensid bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels in einer Gesamtmenge von 2,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, noch bevorzugter 6 bis 40 Gew.-% enthalten ist.
- 10 7. Das Geschirrspülmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, organischen Lösungsmitteln, Enzymen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumen, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthält..
- 15 8. Verwendung des Geschirrspülmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zum manuellen Reinigen von Geschirr.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 16 4067

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	EP 1 218 476 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 3. Juli 2002 (2002-07-03) * Absätze [0093], [0096]; Beispiel II *	1-8	INV. C11D1/83 C11D1/75 C11D1/22
X	US 2018/340138 A1 (HAETZELT ANDRE [DE] ET AL) 29. November 2018 (2018-11-29) * Absätze [0050], [0061]; Tabelle 1 *	1-8	C11D1/29 C11D1/14 C11D3/36 C11D11/00
X	US 8 901 059 B2 (EVERS MARC FRANCOIS THEOPHILE [BE]; MADDOX TANIA PATRICIA [BE] ET AL.) 2. Dezember 2014 (2014-12-02) * Spalte 14; Anspruch 1; Beispiele 1, 5, 7 *	1-8	
X	US 2002/193268 A1 (EMBLETON GARRY KENNETH [US] ET AL) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) * Absatz [0130]; Anspruch 1; Beispiel II; Tabelle I *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. September 2019	Prüfer Cetinkaya, Murat
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 19 16 4067

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.

25-09-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1218476 A1	03-07-2002	AR 017746 A1	12-09-2001
		AT 279501 T	15-10-2004
		AU 2758100 A	17-04-2001
		DE 60014941 T2	05-01-2006
		EP 1218476 A1	03-07-2002
		ES 2228468 T3	16-04-2005
		JP 2003509572 A	11-03-2003
		WO 0119947 A1	22-03-2001

US 2018340138 A1	29-11-2018	DE 102015223268 A1	01-06-2017
		EP 3380598 A1	03-10-2018
		US 2018340138 A1	29-11-2018
		WO 2017089161 A1	01-06-2017

US 8901059 B2	02-12-2014	CA 2765952 A1	23-12-2010
		EP 2264136 A1	22-12-2010
		ES 2412684 T3	12-07-2013
		JP 5926330 B2	25-05-2016
		JP 2012530183 A	29-11-2012
		JP 2014196514 A	16-10-2014
		MX 317917 B	10-02-2014
		RU 2011148022 A	27-07-2013
		US 2010323942 A1	23-12-2010
		WO 2010147916 A1	23-12-2010

US 2002193268 A1	19-12-2002	KEINE	

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2014177430 A [0051]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0061]