

(19)



(11)

EP 3 839 024 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2021 Patentblatt 2021/25

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) C11D 1/722 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20213017.5**

(22) Anmeldetag: **10.12.2020**

(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
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Doering, Thomas**
41540 Dormagen (DE)
• **Spitz, Astrid**
47441 Moers (DE)

(30) Priorität: **17.12.2019 DE 102019219864**

(54) **WIRKSTOFFSYSTEM GEGEN BILDUNG VON KALKFLECKEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Geschirrspülmittel mit verbesserter Klarspüleistung, die Verwendung dieser Geschirrspülmittel sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieser Geschirrspülmittel.

EP 3 839 024 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Geschirrspülmittel mit verbesserter Klarspüleistung, die Verwendung dieser Geschirrspülmittel sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieser Geschirrspülmittel.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Derartige Flecken- und Schlierenbildung ist prinzipiell auf Oberflächen aller Art (Porzellan, Glas, Kunststoff, Edelstahl), insbesondere jedoch auf Glasoberflächen beobachtbar. Durch den Einsatz von Phosphaten, welche als Komplexbildner in Geschirrspülmitteln fungieren, kann einer solchen Flecken- und Schlierenbildung zwar abgeholfen werden, jedoch sind moderne Reiniger für automatische Geschirrspülmaschinen aus Umweltgründen mittlerweile weitgehend phosphatfrei.

[0003] Um dennoch glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in Geschirrspülrezepturen Klarspüleragenzien verwendet. Durch eine durch diese Agenzien vermittelte Filmbildung auf dem Geschirr soll das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut ablaufen, so dass die Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

[0004] Ein Beispiel gängiger Klarspüleragenzien sind nicht-ionische Tenside, die während des Spülprozesses bis in den Klarspülgang verschleppt werden. Derartige Tenside sind jedoch oftmals nicht mit flüssigen oder festen Reinigerformulierungen kompatibel. So kommt es in flüssigen Gelen häufig zur Entmischung, wohingegen in komprimierten Pulvern die adhäsiven Eigenschaften der Partikel leiden und sich die Pulver aufgrund dessen nicht mehr zu Tabletten verpressen lassen.

[0005] Aus diesem Grunde besteht weiterhin Bedarf an Geschirrspülmitteln, die sich sowohl durch eine verbesserte Klarspüleistung, insbesondere die Fleckenbildung auf Porzellan, als auch eine stabile Formulierung auszeichnen.

[0006] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass ein wie hierin beschriebenes vorportioniertes Geschirrspülmittel enthaltend mindestens ein nichtionisches Tensid, wie hierin definiert, sowie mindestens ein kationisches Polymer, wie hierin definiert, eine hervorragende Klarspüleistung, welche durch ein synergistisches Wirken der beiden genannten und erfindungsgemäß kombinierten Aktivstoffe erzielt wird.

[0007] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend

- mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wobei
 R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht;
 R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht;
 x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 bis 35 steht; und
 y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 bis 16 steht; und
- mindestens ein Polymer mit kationischer Ladung.

[0008] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere die Verwendung zur Verbesserung der Klarspüleistung bei der Reinigung von Geschirr in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

[0009] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel insbesondere zu dem Zweck, die Klarspüleistung zu verbessern, zum Einsatz kommt.

[0010] Schließlich ist ebenso die Verwendung eines nichtionischen Tensids, wie hierin definiert, in Kombination mit einem Polymer mit kationischer Ladung, wie hierin definiert, zur Verbesserung der Klarspüleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0011] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0012] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Tensid" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Tensiden, d.h. dass eine Art von Ten-

siden oder eine Mischung mehrerer verschiedener Tenside verwendet werden kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0013] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

[0014] "Ungefähr" oder "ca.", wie hierin im Zusammenhang mit einem Zahlenwert verwendet bezieht sich auf den Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Bei einem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel kann es sich um ein Einkomponenten-Geschirrspülmittel oder ein Mehrkomponenten-Geschirrspülmittel handeln. Der Begriff "Einkomponenten-Geschirrspülmittel" bezeichnet im Kontext der vorliegenden Erfindung ein Geschirrspülmittel, welches aus nur einer einzigen Komponente besteht. Der Begriff "Mehrkomponenten-Geschirrspülmittel", wie hierin verwendet, bezeichnet hingegen ein Geschirrspülmittel, welches sich aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzt.

[0018] In diesem Kontext bezeichnet der Begriff "Komponente" einen Teil des Geschirrspülmittels, welcher sich anhand eines oder mehrerer Merkmale, beispielsweise Art und/oder Menge seiner Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc., von einer ggf. weiteren Komponente des Geschirrspülmittels unterscheiden lässt. Einzelne Komponenten eines Geschirrspülmittels können dabei in flüssiger oder in fester Form vorliegen.

[0019] "Flüssig", wie im Kontext der vorliegenden Erfindung verwendet, bezeichnet alle fließfähigen Zusammensetzungen (bei 20 °C, 1,013 bar), einschließlich Gelen und Pasten-artigen Zusammensetzungen, sowie des Weiteren Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, die eine Fließgrenze aufweisen. Bei einer "festen" Zusammensetzung oder Komponente, wie hierin verwendet, kann es sich um eine Pulver-, Granulat-, oder Kompakt-Zusammensetzung handeln.

[0020] Beispielsweise kann ein Mehrkomponenten-Geschirrspülmittel, wie voranstehend definiert, eine oder mehrere flüssige Komponenten, wie hierin definiert, und eine oder mehrere feste Komponenten, wie hierin definiert, umfassen. Ein erfindungsgemäßes Mehrkomponenten-Geschirrspülmittel kann allerdings auch aus ausschließlich zwei oder mehreren flüssigen Komponenten bestehen, oder sich ausschließlich aus zwei oder mehreren festen Komponenten zusammensetzen, wobei diese beispielsweise in Form einer kompaktierten Tablette miteinander verpresst sein können.

[0021] In verschiedenen Ausführungsformen liegen die einzelnen Komponenten eines Mehrkomponenten-Geschirrspülmittels räumlich getrennt voneinander vor, wobei eine solche räumliche Trennung beispielsweise durch Umhüllung einer oder mehrerer einzelner Komponenten mit einer vorzugsweise wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verpackung erzielt wird, sodass eine Durchmischung der einzelnen vorportionierten Komponenten miteinander vermieden wird, bevor das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mit Wasser in Kontakt kommt. Gemäß einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt das maschinelle Geschirrspülmittel dementsprechend insbesondere in Form eines Mehrkammerpouchs vor.

[0022] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel mindestens eine flüssige Komponente und liegt folglich entweder in Form eines flüssigen Einkomponenten-Geschirrspülmittels oder in Form eines Mehrkomponenten-Geschirrspülmittels umfassend mindestens eine flüssige Komponente vor.

[0023] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das maschinelle Geschirrspülmittel mindestens zwei flüssige, voneinander räumlich getrennte Komponenten. Beispielsweise befinden sich die mindestens zwei flüssigen Komponenten in einer wasserunlöslichen Verpackung mit getrennten Kammern.

[0024] Die Viskosität eines erfindungsgemäßen flüssigen Geschirrspülmittels bzw. einer oder mehrerer flüssiger Komponenten des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels liegt, in einigen Ausführungsformen, über 230 mPa*s-1 (Brookfield-Instrument LVDV II+, Spindel 31, 30 rpm, 20°C), insbesondere zwischen 240 mPa*s-1 und 1000 mPa*s-1, bevorzugt zwischen 250 mPa*s-1 und 1000 mPa*s-1 und zwischen 250 mPa*s-1 und 350 mPa*s-1.

[0025] Erfindungsgemäß zeichnet sich das phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel dadurch aus, dass es mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ enthält, wobei, in vorgenannter Formel, R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 10, 12, 14, 16 oder 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht; x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 und 35, beispielsweise 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28,

29, 30, 31, 32, 33, 34, oder 35, steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 und 16, wie z.B. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, oder 16, steht.

[0026] In verschiedenen Ausführungsformen ist ein solches nichtionisches Tensid, wie voranstehend definiert, vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 15 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Geschirrspülmittelzusammensetzung, in dieser enthalten.

[0027] Optional kann auch mindestens ein weiteres Tensid, vorzugsweise mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid enthalten sein.

[0028] Die erfindungsgemäßen phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittel enthalten als weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens ein Polymer mit kationischer Ladung. In verschiedenen Ausführungsformen besitzen derartige Polymere eine Molmasse von 2000 g/mol oder mehr.

[0029] Bei den vorgenannten Polymeren mit kationischer Ladung kann es sich prinzipiell um kationische oder amphotere Polymere handeln. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer, welches kationische Monomereinheiten aufweist, um ein kationisches Polymer und/oder um ein amphoter Polymer handelt.

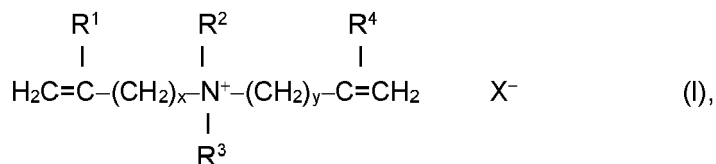
[0030] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte 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-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierten Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0031] "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 beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0032] Beispielsweise sind, im Kontext der vorliegenden Erfindung, unter anderem jene amphoteren Polymere zur Verwendung in den hierin beschriebenen Mitteln geeignet, welche in den folgenden U.S. Patenten beschrieben sind: 6,569,261; 6,593,288; 6,703,358; und 6,767,410.

[0033] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C1 bis C30 linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C₁₋₃₀ linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 to 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist, sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt.

[0034] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

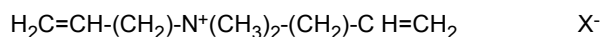


bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

[0035] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel (I) sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$,

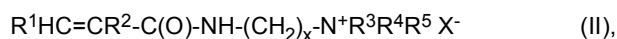
-CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH.

[0036] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der allgemeinen Formel (I) aufweisen, bei der R¹ und R⁴ für H stehen, R² und R³ für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



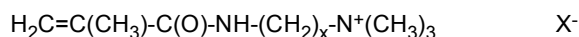
werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0037] Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0038] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der allgemeinen Formel (II) aufweisen, bei der R¹ für H und R², R³, R⁴ und R⁵ für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



Werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0039] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung, wie voranstehend definiert, als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze aufweist. Weiterhin können Copolymere von Diallyldimethylammoniumsalzen mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze, vorzugsweise Diallyldimethylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure, enthält.

[0040] Die bereits zuvor erwähnte amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionische Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäuren, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)Acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinylessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0041] Geeignete amphotere Polymeren 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.

[0042] Geeignete zwitterionische Polymeren 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.

[0043] Bevorzugt sind weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

[0044] Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0045] Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

umchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0046] In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung, wie voranstehend definiert, in einer Menge von ungefähr 0,001 bis ungefähr 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, in diesem enthalten ist.

[0047] In einigen Ausführungsformen sind das mindestens eine nichtionische Tensid, wie voranstehend definiert, und das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung, wie voranstehend definiert, in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 60:1 bis ungefähr 15:1, vorzugsweise ungefähr 30:1 bis ungefähr 10:1, jeweils ermittelt basierend auf den gewichtsprozentualen Mengen der beiden Bestandteile bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, in diesem enthalten.

[0048] Erfindungsgemäß umfasst das phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel darüber hinaus optional mindestens ein weiteres Tensid, vorzugsweise mindestens ein weiteres Tensid aus der Gruppe der nichtionischen Tenside.

[0049] Weitere nichtionische Tenside, welche in diesem Zusammenhang zur Verwendung in den hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmitteln geeignet sind, sind im Stand der Technik bekannt.

[0050] Allgemein geeignet sind beispielsweise, ohne Einschränkung, 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 einsetzbarer nichtionischer Tenside 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.

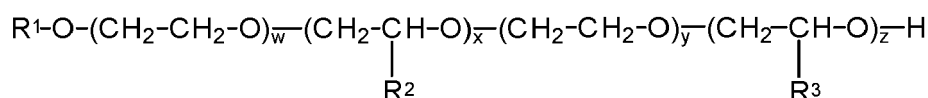
[0053] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0054] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, vorzugsweise alkoxylierten Fettalkohole. Obwohl hierunter auch die vorangehend beschriebenen nichtionischen der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ fallen, sind die nachfolgenden Definitionen weiterer nichtionischer Tenside so zu verstehen, dass ausschließlich solche nichtionische Tenside gemeint sind, die von denen der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$ verschieden sind.

[0055] Insbesondere bevorzugt sind in diesem Zusammenhang nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tenside 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 und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

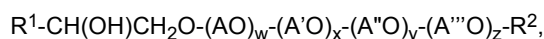
[0057] Weitere bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder-Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0058] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0059] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



5 in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder Alkenylrest steht;
- 10 - R² für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- 15 - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0060] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0061] Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0062] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

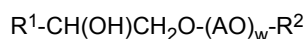
[0063] Geeignet sind auch solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃-, -CH₂CH₃-, -CH₂CH₂-CH₃-, -CH(CH₃)₂-, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0064] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0065] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³ = H) oder Propylenoxid- (R³ = CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0066] Bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu R¹O[CH₂CH(R³)O]_xCH₂CH(OH)CH₂OR² vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0067] Als ebenfalls wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel



erwiesen, in der

- 5 - R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- 10 - A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

15 **[0068]** Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{10-80}$ -2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO) $_{22-2}$ -hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{40-80}$ -2-hydroxyalkylether.

20 **[0069]** In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nichtendgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

25 **[0070]** Die hierin beschriebenen Mittel enthalten, in verschiedenen Ausführungsformen, das mindestens eine weitere nichtionische Tensid, wie voranstehend definiert, in einer Menge von mindestens ungefähr 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. In verschiedenen Ausführungsformen enthält ein wie hierin beschriebenes Mittel mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid insbesondere in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 15 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Geschirrspülmittelzusammensetzung. Die absolut pro Anwendung eingesetzten Tensidmengen können beispielsweise im Bereich von 0,1-5 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,2-0,8 g/job liegen.

30 **[0071]** Erfindungsgemäß ist das hierin beschriebene maschinelle Geschirrspülmittel phosphatfrei. Im Kontext der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "phosphatfrei", dass die entsprechenden Mittel im Wesentlichen frei von Phosphat sind, d.h. dass, im Kontext der vorliegenden Erfindung, Phosphat in Mengen von weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, in den Mitteln enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Geschirrspülmittelzusammensetzung. Am meisten bevorzugt ist das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel gänzlich frei von Phosphat. Das bedeutet, dass bewusst kein Phosphat zugesetzt wird.

35 **[0072]** In verschiedenen Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel des Weiteren mindestens einen Gerüststoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminocarbonsäuren und ihren Salzen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA) und ihren Salzen, Glutamindiessigsäure (GLDA) und ihren Salzen, Ethylendiamindiessigsäure (EDDS) und ihren Salzen, Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Der Gehalt an diesen Aminocarbonsäuren bzw. ihren Salzen kann, in einigen Ausführungsformen, 40 beispielsweise zwischen ungefähr 0,1 und ungefähr 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen ungefähr 1 und ungefähr 25 Gew.-% und insbesondere zwischen ungefähr 5 und ungefähr 20 Gew.-% ausmachen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Geschirrspülmittelzusammensetzung.

[0073] In manchen Ausführungsformen ist der mindestens eine Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA) und Glutamindiessigsäure (GLDA).

45 **[0074]** In verschiedenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Bestandteile, d.h. mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, enthalten, welche in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise zum Einsatz kommen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Tensiden, weiteren Gerüststoffen, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bit- 50 terstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0075] Als anionische Tenside eignen sich in den Wasch- oder Reinigungsmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten 55 sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor.

[0076] Bevorzugte anionische Tenside in den Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

An Stelle der vorgenannten anionischen Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0077] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0078] Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^ix)N^+X^-$, in der R^{vi} bis R^ix für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettenförmige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

[0079] 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.

[0080] In einigen Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mindestens einen Farbstoff.

[0081] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels und gegen Licht.

[0082] In einigen Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel weiterhin mindestens einen weiteren Gerüststoff.

[0083] Da das hierin beschriebene Mittel erfindungsgemäß frei von Phosphaten ist, wie voranstehend definiert, kommen als alternative Gerüststoffe generell insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, organische Di- und Polycarbonsäuren und Aminocarbonsäuren bzw. deren Salze in Frage. Mischungen dieser Stoffe sind natürlich ebenfalls einsetzbar.

[0084] Es können beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$ 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 $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45} \cdot x H_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot x H_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17} \cdot x H_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot x H_2O$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot y H_2O$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β - $Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3 H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $Na_2Si_2O_5$) bevorzugt.

[0085] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten typischerweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$ 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.

[0086] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung 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.

[0087] 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 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 35 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

[0088] Die Geschirrspülmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere auch Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentame-

thylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

[0089] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetallsilikate, 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.

[0090] 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.

[0091] Als organische Gerüststoffe sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie die bereits oben als Gerüststoffe genannten Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0092] 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 milderer pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0093] Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleistung der hierin beschriebenen Mittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält.

[0094] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können ferner ein Sulfopolymer enthalten. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%. Das Sulfopolymer wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, wobei die wässrigen Lösungen typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 40 Gew.-% Sulfopolymere enthalten.

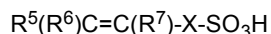
[0095] Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

[0096] Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymerische Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0097] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für-H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

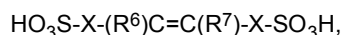
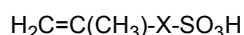
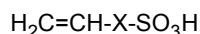
[0098] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0099] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0100] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

[0101] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxypropansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0102] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0103] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppenhaltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0104] Die Molmasse der bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol⁻¹ aufweisen.

[0105] Die Geschirrspülmittel können ferner weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Im Kontext der vorliegenden Erfindung werden, in verschiedenen Ausführungsformen, eventuelle weitere Polymere, insbesondere weitere Klarspülpolymeren, zusätzlich zu den voranstehend definierten Polymeren mit kationischer Ladung eingesetzt.

[0106] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

[0107] In flüssigen Geschirrspülmitteln werden bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

[0108] In einigen Ausführungsformen enthält das hierin beschriebene Mittel, wie voranstehend definiert, ferner mindestens ein Enzym, insbesondere in Form einer Enzymzubereitung.

[0109] In einigen Ausführungsformen enthalten die Enzymzubereitungen oder Enzymzusammensetzungen der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel mindestens eine Protease und optional ein oder mehrerer weitere Enzyme. Weitere geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} 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.

[0110] Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Reinigungsmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme. 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. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel "Subtilases: Subtilisin-like Proteases" von R. Siezen, Seite 75-95 in "Subtilisin enzymes", herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. 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.

[0111] Beispiele für die erfindungsgemäß 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 Reinigungsmitteln 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.

[0112] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0113] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

[0114] 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.

[0115] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0116] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0117] 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.

[0118] 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 Fluid-

bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0119] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0120] Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0121] Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 25 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten. Bevorzugte Amylaseaktivproteinmengen in g/job betragen

[0122] 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 Peptidaldehyde, 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 Ovomucoid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0123] 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. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

[0124] Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0125] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst das wie hierin beschriebene Geschirrspülmittel mindestens ein Bleichmittel.

[0126] Bleichmittel sind wasch- oder reinigungsaktive Substanzen. 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 persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel. Als Bleichmittel werden erfindungsgemäß die Percarbonate und hier insbesondere Natriumpercarbonat besonders bevorzugt.

[0127] 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.

[0128] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolyurile, insbesondere Tetraacetyl-glykolyuril (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. Als Bleichaktivator wird erfindungsgemäß TAED, insbesondere in Kombination mit einem Percarbonat-Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ganz besonders bevorzugt.

[0129] 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.

[0130] Generell kann der pH-Wert des Reinigungsmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 10,5, vorzugsweise 5,5 bis 9,5, noch bevorzugter 7 bis 9, insbesondere größer

7, vor allem im Bereich 7,5 bis 8,5. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren, Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist allerdings flüchtiges Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0131] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

[0132] In den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln können darüber hinaus Glaskorrosionsinhibitoren, die das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern verhindern, eingesetzt werden. 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 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn²⁺) 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 Mittels.

[0133] 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.

[0134] Weiterhin können Konservierungsmittel in den Mitteln enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiylid-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

[0135] In einigen Ausführungsformen kann ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel, insbesondere ein erfindungsgemäßes flüssiges Geschirrspülmittel, wie hierin definiert, Wasser enthalten. Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln jedoch um wasserarme bis wasserfreie Geschirrspülmittel, wobei der Gehalt an Wasser weniger als 20 Gew.-% und bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 10 Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, beträgt.

[0136] Daneben können dem Geschirrspülmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige 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, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, 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.

[0137] Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel können in vorportionierter Form vorliegen, d.h. sie werden zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungs-

gang notwendige Menge an reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 8 und 30 g, bevorzugt zwischen 10 und 26 g und insbesondere zwischen 12 und 22 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkon-

fektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosier-

einheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0138] In entsprechend bevorzugten Ausführungsformen liegt das maschinelle Geschirrspülmittel in einer wasserlös-

lichen oder wasserdispergierbaren Verpackung vorportioniert vor.

[0139] Die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Folienmaterial gebildet.

[0140] Derartige Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegeln (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0141] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der jeweiligen Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander

zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

[0142] Die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Diese 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. In verschiedenen Ausführungsformen haben die Folien die Form von Mehrkammerpouches, wobei einzelne Komponenten des maschinellen Geschirrspülmittels, wie hierin definiert, räumlich getrennt in verschiedenen Kammern eines Pouches aus einer wasserlöslichen Folie vorliegen.

[0143] Gemäß einigen Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer umfasst. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0144] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung derartiger Umhüllungen 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.

[0145] 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.

[0146] 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.

[0147] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0148] 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.

[0149] 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.

[0150] 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.

[0151] Die wasserlöslichen Verpackungen können eine im Wesentlichen formstabile kugelförmige und kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen.

[0152] Die entsprechende Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel gemäß der vorliegenden 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.

[0153] Schließlich richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf die Verwendung eines nichtionischen Tensids der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wobei

R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht; R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht;

x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 bis 35 steht; und

y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 bis 16 steht

in Kombination mit einem Polymer mit kationischer Ladung, wie hierin definiert, zur Verbesserung der Klarspüleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels.

[0154] Die im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen sind folglich auf die Geschirrspülmittel sowie die hierin beschriebenen Verwendungen und Verfahren übertragbar und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Einfluss von Additiven auf die Bildung von Kalkflecken

[0155] Von den jeweils frisch hergestellten Formulierungen wurden jeweils 33,3 g pro Spülgang eingesetzt. Die Klarspülversuche wurden in einer Miele GSL 2 mit dem Programm R50°C/8 min/KI65°C bei einer Wasserhärte von 21°dH in Anwesenheit von 100 g Ballastschmutz (4 g Margarine, 4 g Kartoffelstärke, 1,6 g NaCl, 16 g Vollei, 74,4 g Wasser) durchgeführt. Das Spülgut wurde visuell durch Abgleich mit einer Referenzskala ausgewertet (5 = keine Kalkflecken; 1 = sehr starke Kalkflecken). Es werden die arithmetischen Mittelwerte (n = 3) gezeigt.

Tabelle 1 (Angaben in Gew.-% Aktivstoff, soweit nicht anders angegeben)

	V1 (Gew- %)	V2 (Gew- %)	V3 (Gew- %)	E1 (Gew- %)	E2 (Gew- %)
Nichtionisches Tensid, welches unter die Formel $R^1O[C_2H_4O]_{5-40}[C_4H_8O]_{1-20}H$, mit R^1 = aliphatischer C_{10-18} Kohlenwasserstoffrest fällt	0	0	2,3	1,9	1,5
Amphiphiles Acrylatcopolymer	0	0,2	0	0,08	0,16
MGDA, Trinatriumsalz	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Acusol 810	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Sorbitol (70%-ig in Wasser)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer (Acusol 590)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Protease (Gew- % an aktivem Enzym)	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Amylase (Gew- % an aktivem Enzym)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
HEDP (60%-ig in Wasser)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NaOH (45%-ig)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Natriumcitrat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Soda	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

(fortgesetzt)

	V1 (Gew- %)	V2 (Gew- %)	V3 (Gew- %)	E1 (Gew- %)	E2 (Gew- %)
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Kalkfleckenbildung					
Glas	0,8	1,4	1,3	3,1	2,2
Porzellan Friesland	0,9	1,2	1,0	3,8	3,2
Plastik Fun Fact.	0,9	1,8	1,0	3,4	3,1

[0156] Die Ergebnisse zeigen einen in Bezug auf die Klarspüleistung, insbesondere die Fleckenbildung auf Porzellan, synergistischen Effekt der Wirkstoffkombination in E1 und E2.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend

- mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wobei

R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht;

R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht;

x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 bis 35 steht; und y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 bis 16 steht; und

- mindestens ein Polymer mit kationischer Ladung.

2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine nichtionische Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wie in Anspruch 1 definiert, in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 5,0 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von ungefähr 1,5 bis ungefähr 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Geschirrspülmittelzusammensetzung, in dieser enthalten ist.

3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimethyldiallylammoniumsalzen sowie Copolymeren von Dimethyldiallylammoniumsalz-Monomeren mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure

4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung in einer Menge von ungefähr 0,001 bis ungefähr 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, in diesem enthalten ist.

5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine nichtionische Tensid der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wie in Anspruch 1 definiert, und das mindestens eine Polymer mit kationischer Ladung in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 60:1 bis ungefähr 15:1, vorzugsweise ungefähr 30:1 bis ungefähr 10:1, jeweils ermittelt basierend auf den gewichtsprozentualen Mengen der beiden Bestandteile bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, in diesem enthalten sind.

6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es des Weiteren mindestens einen Gerüststoff enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminocarbonsäuren und ihren Salzen, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA) und ihren Salzen, Glutamindiessigsäure (GLDA) und ihren Salzen, Ethylendiarnindiessigsäure (EDDS) und ihren Salzen, Iminodibernsteinsäure (IDS)

und Iminodiessigsäure (IDA).

7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Tensiden, weiteren Gerüststoffen, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen enthält.

8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens ein weiteres Tensid, vorzugsweise mindestens ein weiteres nichtionisches Tensid enthält.

9. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.

10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Einsatz kommt.

11. Verwendung eines nichtionischen Tensids der Formel $R^1O[C_2H_4O]_x[C_4H_8O]_yR^2$, wobei

R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus steht;

R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen derartiger Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise H steht;

x für Werte zwischen 5 und 40, vorzugsweise zwischen 8 bis 36, insbesondere zwischen 12 bis 35 steht; und

y für Werte zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 bis 18, insbesondere zwischen 3 bis 16 steht,

in Kombination mit einem Polymer mit kationischer Ladung zur Verbesserung der Klarspüleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 21 3017

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2019/022865 A1 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]; ROHM & HAAS [US]) 31. Januar 2019 (2019-01-31) * Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 4; Ansprüche; Tabelle 1 *	1-3,7,9,10	INV. C11D1/72 C11D1/722 C11D3/37
Y	WO 2007/073801 A1 (HENKEL KGAA [DE]; ZIPFEL JOHANNES [DE] ET AL.) 5. Juli 2007 (2007-07-05) * Ansprüche *	1-11	
Y	Ferrieux Severine ET AL: "Biodegradable, Low Foam Surfactants Biodegradable, Low Foam Surfactants for Automatic Dishwashing Applications The Dow Chemical Company Conference of SEPWA Nordic Section (Malmo, Sweden)", 6. März 2013 (2013-03-06), Seiten 1-26, XP055802479, Gefunden im Internet: URL:PDF4PROhttps://pdf4pro.com [gefunden am 2021-05-07] * Seiten 11 13-17 - Seite 24 *	1-11	
A	US 2013/150277 A1 (FISCHER SONJA [DE] ET AL) 13. Juni 2013 (2013-06-13) * Absatz [0140]; Ansprüche *	1-11	
A	EP 0 034 275 A1 (BASF AG [DE]) 26. August 1981 (1981-08-26) * Anspruch; Tabelle *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2021	Prüfer Grittern, Albert
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	

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

EP 20 21 3017

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.

07-05-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2019022865 A1	31-01-2019	AU 2018306907 A1 BR 112020000531 A2 CN 110869484 A EP 3658659 A1 JP 2020528468 A US 2020224127 A1 WO 2019022865 A1	20-02-2020 21-07-2020 06-03-2020 03-06-2020 24-09-2020 16-07-2020 31-01-2019
20	WO 2007073801 A1	05-07-2007	DE 102005060431 A1 WO 2007073801 A1	21-06-2007 05-07-2007
25	US 2013150277 A1	13-06-2013	KEINE	
30	EP 0034275 A1	26-08-1981	CA 1171750 A DE 3005515 A1 EP 0034275 A1 JP S56127698 A US 4340766 A	31-07-1984 20-08-1981 26-08-1981 06-10-1981 20-07-1982
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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 9718287 A [0123]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. SIEZEN.** *Subtilases: Subtilisin-like Proteases*, 75-95 [0110]
- Subtilisin enzymes. 1996 [0110]