

(19)



(11)

EP 3 839 027 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2021 Patentblatt 2021/25

(21) Anmeldenummer: **20211753.7**

(22) Anmeldetag: **04.12.2020**

(51) Int Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)	C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)	C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)	C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)	C11D 17/00 (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01)	

(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**

(30) Priorität: **17.12.2019 DE 102019219812**

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

(72) Erfinder:

- **Doering, Thomas
41540 Dormagen (DE)**
- **Sorg, Rainer
47906 Kempen (DE)**
- **Kessler, Arnd
40789 Monheim am Rhein (DE)**

(54) **MITTEL FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLEN MIT VERBESSERTER
REINIGUNGSLEISTUNG FÜR BLEICHBARE ANSCHMUTZUNGEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, welches kein nichtionisches Tensid enthält, enthaltend mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen ersten Gerüststoff und mindestens einen zweiten Gerüststoff. Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung dieses Mittels so-

wie ein Verfahren zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen Gegenstand der Erfindung. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem ersten Gerüststoff und mindestens einem zweiten Gerüststoff zusammen mit einem Bleichmittel zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen.

EP 3 839 027 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, das eine verbesserte Reinigungsleistung für bleichbare Anschmutzungen aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieses Mittels und ein Verfahren zur Anwendung dieses Mittels. Weiterhin wird die Verwendung von zwei Gerüststoffen zusammen mit einem Bleichmittel zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen beansprucht.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch Verfärbungen aufweist, die beispielsweise auf der Anlagerung pflanzlicher Farbstoffe auf der Geschirroberfläche beruhen. Gerade helle Keramik wird in maschinellen Geschirrspülverfahren häufig nicht ausreichend von Teerückständen befreit.

[0003] Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in festen maschinellen Geschirrspülmitteln, beispielsweise in Pulver oder Tabletten, Bleichmittel eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren. Diese Wirkstoffsysteme sind mit hohen Kosten verbunden und können die Umwelt unnötig belasten, da verschmutzte Teetassen in vielen Haushalten nicht vorkommen.

[0004] In manchen Märkten sind neben festen maschinellen Geschirrspülmitteln auch flüssige bzw. gelförmige Reiniger verbreitet. Derartige Reiniger enthalten in der Regel keine Bleichmittel und können daher keine den Kunden zufriedenstellende Leistung an bleichbaren Anschmutzungen, wie zum Beispiel Tee, aufweisen.

[0005] Werden nur selten auf diese Art verschmutzte Geschirrtile gespült, so können Geschirrspülmittel ohne Bleichmittel dennoch eine geeignete Wahl sein, da so nicht unnötig Bleichmittel sowie gegebenenfalls Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren eingesetzt und auf diese Weise Ressourcen geschont werden. In diesem Fall ist eine manuelle Nachbehandlung des entsprechend verschmutzten Geschirrs durch den Verbraucher nötig. Dies ist hingegen nicht im Sinne des Verbrauchers, der möglichst umweltbewusst handeln möchte und gleichzeitig Wert auf makellos gespültes Geschirr legt ohne zusätzlich selbst tätig zu werden.

[0006] Es besteht daher der Bedarf, ein Mittel für das maschinelle Geschirrspülen bereitzustellen, welches eine verbesserte Reinigungsleistung bei bleichbaren Anschmutzungen erzeugt und bei Bedarf zudosierbar ist.

[0007] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Bleichmittel in Kombination mit zwei Gerüststoffen zu einer Steigerung der Reinigungsleistung an hartnäckigen bleichsensitiven Anschmutzungen führt und sich ein derartiges Mittel als Zusatzmittel für das maschinelle Geschirrspülen konfektionieren lässt.

[0008] Die der vorliegenden Anmeldung zu Grunde liegenden Aufgabe wurde daher gelöst durch ein phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, welches kein nichtionisches Tensid enthält, enthaltend mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen ersten Gerüststoff und mindestens einen zweiten Gerüststoff.

[0009] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, welches kein nichtionisches Tensid enthält, enthaltend mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen ersten Gerüststoff und mindestens einen zweiten Gerüststoff.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen enthaltend die Schritte

- i) Beladen der Geschirrspülmaschine mit Geschirr, welches wenigstens teilweise bleichbare Anschmutzungen aufweist,
- ii) Platzieren eines erfindungsgemäßen Mittels im Innenraum der Geschirrspülmaschine,
- iii) Dosieren eines herkömmlichen Maschinengeschirrspülmittels in flüssiger und/oder fester Form in die entsprechende Kammer und/oder den Innenraum der Geschirrspülmaschine
- iv) Durchführen eines Reinigungszyklus in der Geschirrspülmaschine.

[0011] Noch ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung von mindestens einem ersten Gerüststoff und mindestens einem zweiten Gerüststoff zusammen mit einem Bleichmittel zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen.

[0012] 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.

[0013] "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 Bleichmittel" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichmittel, d.h. dass eine Art von Bleichmittel oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichmittel gemeint sein 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.

[0014] 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 Gesamtzusammensetzung.

[0015] Das Mittel ist phosphatfrei; dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel im Wesentlichen phosphatfrei sind, d.h. Phosphat in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes Phosphat enthalten.

[0016] Das erfindungsgemäße Mittel enthält mindestens ein Bleichmittel. Bleichmittel sind in Wasch- und Reinigungsmitteln häufig vertreten, um Verfärbungen auf Oberflächen oder Textilien erfolgreich zu entfernen. Es können Sauerstoffbleichmittel wie auch Chlorbleichmittel eingesetzt werden. In den erfindungsgemäßen Mitteln wird bevorzugt mindestens ein Sauerstoffbleichmittel eingesetzt.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel daher ein Sauerstoffbleichmittel als Bleichmittel.

[0018] Unter den als Sauerstoffbleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, auch Peroxycarbonsäuren genannt, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren, die Arylperoxysäuren und die Imidoperoxisäure genannt werden. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel.

[0019] Werden in dem erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere anorganische Persalze eingesetzt, so ist es bevorzugt, dass auch mindestens ein Bleichaktivator eingesetzt wird. 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 Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Werden in dem erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere anorganische Persalze eingesetzt, vorzugsweise ein Percarbonat-Bleichmittel, so ist es daher bevorzugt, dass auch mindestens ein Bleichaktivator, vorzugsweise TAED, eingesetzt wird.

[0020] 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.-% oder 2 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, eingesetzt.

[0021] Werden anorganische Persalze und gegebenenfalls Bleichaktivatoren im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt, so enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise ebenfalls mindestens einen Bleichkatalysator. Bei Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0022] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0023] Werden anorganische Persalze und gegebenenfalls Bleichaktivatoren im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt,

so enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise ebenfalls mindestens einen Bleichkatalysator, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) oder 1,2,4,7-Tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan ($\text{Me}_4\text{-TACN}$). Werden die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-% oder 0,02 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0024] In speziellen Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein anorganisches Persalz, bevorzugt ein Percarbonat, besonders bevorzugt Natriumpercarbonat, mindestens einen Bleichaktivator, bevorzugt TAED, und mindestens einen Bleichkatalysator, bevorzugt aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) oder 1,2,4,7-Tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan ($\text{Me}_4\text{-TACN}$).

[0025] Organische Persäuren wie Alkylperoxysäuren, Arylperoxysäuren und Imidoperoxycarbonsäuren können ebenfalls als Bleichmittel eingesetzt werden. Besonders Phthalimidoperoxycarbonsäuren wie Phthalimidoperoxybutansäure und Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) sind hier zu nennen. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt eine Phthalimidoperoxycarbonsäure, besonders bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Bleichmittel eingesetzt wird. Werden in dem erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere Phthalimidoperoxycarbonsäuren eingesetzt, so ist es bevorzugt, dass kein Bleichaktivator und/oder kein Bleichkatalysator im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt wird.

[0026] Es sind daher erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, welche ein oder mehrere Phthalimidoperoxycarbonsäuren, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure, enthalten und bevorzugt keinen Bleichaktivator und/oder kein Bleichkatalysator aufweisen.

[0027] Mittel, die keinen Bleichaktivator und/oder kein Bleichkatalysator aufweisen, sind im Wesentlichen frei von diesen Substanzen. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel Bleichaktivatoren in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder keinen bewusst zugesetzten Bleichaktivator enthalten und/oder dass die erfindungsgemäßen Mittel Bleichkatalysatoren in Mengen weniger 0,01 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,001 Gew.-% enthalten, und/oder keinen bewusst zugesetzten Bleichkatalysator enthalten. Als Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren gelten alle Stoffe und Stoffklassen, die im vorherigen als solche beschrieben wurden sowie alle weiteren, welche dem Fachmann allgemein als solche bekannt sind.

[0028] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten sind. Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten sind.

[0029] Es ist außerdem erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt eine Phthalimidoperoxycarbonsäure, besonders bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Bleichmittel eingesetzt wird und dass in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten sind.

[0030] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt eine Phthalimidoperoxycarbonsäure, besonders bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Bleichmittel eingesetzt wird und dass in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten sind.

[0031] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel von 0,5 g/job bis 5,0 g/job, bevorzugt von 0,9 g/job bis 4,0 g/job, besonders bevorzugt von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. 2,0 g/job bis 3,5 g/job, des mindestens einen Bleichmittels, bevorzugt mindestens einer organischen Persäure, ganz besonders bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure, enthalten sind.

[0032] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel von 0,5 g/job bis 5,0 g/job, bevorzugt von 0,9 g/job bis 4,0 g/job, besonders bevorzugt von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. 2,0 g/job bis 3,5 g/job, des mindestens einen Bleichmittels, bevorzugt mindestens einer organischen Persäure, ganz besonders bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure, enthalten sind.

[0033] Es ist außerdem erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Bleichmittel eingesetzt wird und dass in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in bevorzugten Mengen von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, und/oder dass in dem Mittel bevorzugt von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. von 2,0 g/job bis 3,5 g/job, des mindestens einen Bleichmittels, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure, enthalten sind.

[0034] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel mindestens

eine organische Persäure, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP) als Bleichmittel eingesetzt wird und dass in dem Mittel eine oder mehrere organische Persäuren in bevorzugten Mengen von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, und/oder dass in dem Mittel bevorzugt von 0,5 g/job bis 5,0 g/job, bevorzugt von 0,9 g/job bis 4,0 g/job, besonders bevorzugt von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. 2,0 g/job bis 3,5 g/job, des mindestens einen Bleichmittels, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure, enthalten sind.

[0035] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten mindestens einen ersten und mindestens einen zweiten Gerüststoff. Als Gerüststoffe, die in dem Mittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Phosphonate, organische (Co)builder, wie beispielsweise Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0036] Es können beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0037] Die Mittel können in verschiedenen Ausführungsformen einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 45 Gew.-% enthalten, bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel. In verschiedenen Ausführungsformen sind die Mittel frei von derartigen Silikaten.

[0038] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch 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.

[0039] In verschiedenen Ausführungsformen können diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten sein. In anderen Ausführungsformen sind die Mittel frei von diesen Silikaten.

[0040] Weitere mögliche Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe. Werden im erfindungsgemäßen Mittel Alkaliträger eingesetzt, so handelt es sich bevorzugt um Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat. 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 Mittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0041] In verschiedenen Ausführungsformen können Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), 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 Mittels eingesetzt werden. In anderen Ausführungsformen sind die Mittel frei von diesen Alkaliträgern.

[0042] Die Mittel können als Gerüststoff auch Phosphonate enthalten, die erfindungsgemäß nicht unter die Phosphate subsummiert werden. 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 Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate können in den Mitteln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten sein.

[0043] 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.

[0044] 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 milderen pH-Wertes der Mittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0045] Als besonders vorteilhaft für die Bleichwirkung hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten im erfindungsmäßigen Mittel erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher Mittel, die Citronensäure und/oder ein Salz der Citronensäure enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der Anteil an Citronensäure und/oder einem Salz der Citronensäure, bezogen auf das gesamte Mittel, 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%.

[0046] Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt die Menge an Citronensäure und/oder einem Salz der Citronensäure 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job.

[0047] Eine weitere bedeutende Klasse der phosphatfreien Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze dar. Der Begriff "Aminocarbonsäure", wie hierin verwendet, bezeichnet eine Aminosäure oder ein Derivat einer Aminosäure. Besonders bevorzugte Vertreter der Klasse der Aminocarbonsäuren sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) und/oder ihre Salze sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) und/oder ihre Salze, Ethylendiamindiessigsäure und/oder ihre Salze (EDDS). Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und/oder ihre Salze sowie Iminodiessigsäure (IDA) und/oder ihre Salze. Bei den Salzen einer Aminocarbonsäure handelt es sich, im Kontext der vorliegenden Erfindung, um die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze einer Aminocarbonsäure.

[0048] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass mindestens eine Aminocarbonsäure und/oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt wird. Besonders bevorzugt ist, dass MGDA und/oder deren Salze und/oder GLDA und/oder deren Salze, ganz besonders bevorzugt MGDA und/oder deren Salze im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt wird. Es sind daher erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, welche mindestens eine Aminocarbonsäure und/oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure, bevorzugt Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze, ganz besonders bevorzugt das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, enthalten.

[0049] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind. Es sind daher erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, welche Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

[0050] Weiterhin ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass mindestens eine Aminocarbonsäure und/oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure, bevorzugt Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze, ganz besonders bevorzugt das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, in dem Mittel enthalten ist und dass diese Mittel Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten.

[0051] Weiterhin sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, welche mindestens eine Aminocarbonsäure und/oder mindestens ein Salz einer Aminocarbonsäure, bevorzugt Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze, ganz besonders bevorzugt das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten.

[0052] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass es sich bei dem ersten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und/oder deren Salzen, bevorzugt um Methylglycindiessigsäure und/oder ihre Salze, ganz besonders bevorzugt um das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, handelt und/oder dass es sich bei dem zweiten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und/oder deren Salzen, bevorzugt um Citronensäure und/oder ihre Salze, besonders bevorzugt um das Trinatriumsalz der Citronensäure, handelt.

[0053] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei es sich bei dem ersten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und/oder deren Salzen, bevorzugt um Methylglycindiessigsäure und/oder ihre Salze, ganz besonders bevorzugt um das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure, handelt und/oder dass es sich bei dem zweiten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und/oder deren Salzen, bevorzugt um Citronensäure und/oder ihre Salze, besonders bevorzugt um das Trinatriumsalz der Citronensäure, handelt.

[0054] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt

als der mindestens eine erste Gerüststoff, besonders bevorzugt ist, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5, ganz besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9, bezogen auf die im erfindungsgemäßen Mittel vorhandene Masse an jeweiligem Gerüststoff, vorliegen.

[0055] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt als der mindestens eine erste Gerüststoff, besonders bevorzugt ist, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5, ganz besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9, bezogen auf die im erfindungsgemäßen Mittel vorhandene Masse an jeweiligem Gerüststoff, vorliegen.

[0056] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass der erste mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass der zweite mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist.

[0057] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei der erste mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten ist und/oder dass der zweite mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten ist.

[0058] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Menge des ersten mindestens einem Gerüststoff 0,1 bis 10 g/job, bevorzugt 1 bis 4 g/job, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 g/job, und/oder die Menge des zweiten mindestens einem Gerüststoff 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job, beträgt.

[0059] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei die Menge des ersten mindestens einem Gerüststoff 0,1 bis 10 g/job, bevorzugt 1 bis 4 g/job, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 g/job, und/oder die Menge des zweiten mindestens einem Gerüststoff 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job beträgt.

[0060] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt als der mindestens eine erste Gerüststoff, besonders bevorzugt ist, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5, ganz besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9 vorliegen und/oder dass der erste mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass der zweite mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass die Menge des ersten mindestens einem Gerüststoff 0,1 bis 10 g/job, bevorzugt 1 bis 4 g/job, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 g/job, und/oder die Menge des zweiten mindestens einem Gerüststoff 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job, beträgt.

[0061] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt als der mindestens eine erste Gerüststoff, besonders bevorzugt ist, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5, ganz besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9 vorliegen und/oder dass der erste mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass der zweite mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass die Menge des ersten mindestens einem Gerüststoff 0,1 bis 10 g/job, bevorzugt 1 bis 4 g/job, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 g/job, und/oder die Menge des zweiten mindestens einem Gerüststoff 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job, beträgt.

[0062] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Mittel insgesamt von 2 bis 20 g/job, bevorzugt von 5 bis 15 g/job, besonders bevorzugt von 6 bis 10 g/job Gerüststoffe vorliegen.

[0063] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel insgesamt von 2 bis 20 g/job, bevorzugt von 5 bis 15 g/job, besonders bevorzugt von 6 bis 10 g/job Gerüststoffe vorliegen.

[0064] Ein möglicher weiterer bevorzugter Gegenstand ist ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), als Bleichmittel eingesetzt wird und diese Persäure in bevorzugten Mengen von 10 bis 17 Gew.-% bzw. von 12 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, enthalten ist und/oder wobei der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt als der mindestens eine erste Gerüststoff, besonders bevorzugt, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, ganz besonders bevorzugt von 1:1,9 bis

1:3,5, insbesondere bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9 vorliegen und/oder dass der erste mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist und/oder dass der zweite mindestens eine Gerüststoff in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, im erfindungsgemäßen Mittel enthalten ist.

[0065] Ein möglicher weiterer bevorzugter Gegenstand ist ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei in dem Mittel mindestens eine organische Persäure, bevorzugt Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP), als Bleichmittel eingesetzt wird und diese Persäure in bevorzugten Mengen von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. von 2,0 g/job bis 3,5 g/job enthalten ist und/oder dass die Menge des ersten mindestens einem Gerüststoff 0,1 bis 10 g/job, bevorzugt 1 bis 4 g/job, besonders bevorzugt 2 bis 3,5 g/job, beträgt und/oder die Menge des zweiten mindestens einem Gerüststoff 0,5 bis 15 g/job, bevorzugt 3 bis 10 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 6 g/job bzw. 5 bis 7 g/job, beträgt.

[0066] Ein weiterer Gegenstand ist außerdem die Verwendung von mindestens einem ersten Gerüststoff und mindestens einem zweiten Gerüststoff, bevorzugt im Verhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5, ganz besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:2,9, bezogen auf die Masse der Gerüststoffe, zusammen mit einem Bleichmittel zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen.

[0067] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

[0068] In Reinigungsmitteln sind üblicherweise Tenside enthalten, um die Reinigungsleistung der Mittel zu verbessern. Es kann sich bei Tensiden beispielsweise um anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside handeln.

[0069] Das erfindungsgemäße Mittel enthält kein nichtionisches Tensid; dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel nichtionisches Tensid in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes nichtionisches Tensid enthalten. Als nichtionische Tenside gelten Tenside, die keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Alkylglykoside, Aminoxyde, Polyhydroxyfettsäureamide, Aminalkoxyate, Sorbitanester, schwach schäumende nichtionisch Tenside wie alkoxylierte Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole, Hydroxymischether und endgruppenverschlossene Hydroxymischether, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0070] Geeignete amphotere Tenside oder 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} -Alkylamido propyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0071] Geeignete kationische Tenside oder Kationtenside 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 kurzkettenige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethylammoniumchlorid, 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.

[0072] Das erfindungsgemäße Mittel kann kationische und/oder amphotere Tenside enthalten. Es ist hingegen erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Mittel kein kationisches und/oder amphoter Tensid enthält, dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt kationisches und/oder amphoter Tensid in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes kationisches und/oder amphoter Tensid enthalten.

[0073] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor.

[0074] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

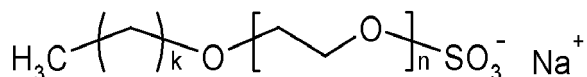
[0075] Die Geschirrspülmittel können daher in verschiedenen Ausführungsformen ein oder mehrere Tenside der Formel $R^4-O-(AO)_n-SO_3^- X^+$ enthalten.

[0076] In dieser Formel steht R^4 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalko-

holrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen.

[0077] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0078] Besonders bevorzugte anionische Tenside werden ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel

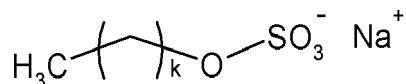


mit $k = 11$ bis 19, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind $Na-C_{12-14}$ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$).

[0079] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside der Formel $R^5-A-SO_3^- Y^+$ enthalten.

[0080] In dieser Formel steht R^5 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest und die Gruppierung -A- für -O- oder eine chemische Bindung. In anderen Worten lassen sich durch die vorstehende Formel Sulfat- ($A = O$) oder Sulfonat- ($A =$ chemische Bindung) -tenside beschreiben. In Abhängigkeit von der Wahl der Gruppierung A sind bestimmte Reste R^5 bevorzugt. Bei den Sulfattensiden ($A = O$) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^5 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^5 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen. Y steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen Y^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0081] Solche besonders bevorzugten Tenside sind ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten der Formel



mit $k = 11$ bis 19. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind $Na-C_{12-14}$ Fettalkoholsulfate ($k = 11-13$).

[0082] Bei den Sulfonatensiden ($A =$ chemische Bindung) steht R^5 vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten unsubstituierten Alkylarylrest. Auch hier steht X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen. Solche Tenside können ausgewählt sein aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten.

[0083] Das erfindungsgemäße Mittel kann anionische Tenside enthalten. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Mittel nicht mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% an anionischem Tensid, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, enthält. Es ist gleichermaßen möglich, dass die erfindungsgemäßen Mittel kein anionisches Tensid enthalten, dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt anionisches Tensid in Mengen weniger 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,1 Gew.-% enthalten, und/oder kein bewusst zugesetztes anionisches Tensid enthalten.

[0084] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder 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.

[0085] Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Mittel keine Enzyme enthält. Dies bedeutet, dass die erfindungs-

gemäßen Mittel Enzyme bevorzugt in Mengen weniger 0,001 Gew.-%, vorzugsweise weniger 0,0001 Gew.-% enthalten, und/oder keine bewusst zugesetzten Enzyme enthalten.

[0086] Auf Grund der Möglichkeit des einfachen Dosierens und Einbringens in eine Geschirrspülmaschine sind vor-konfektionierte Einmaldosierungen von Maschinengeschirrspülmittel bei Verbrauchern beliebt. Auch für reinigungskraft-verstärkende Hilfsprodukte zum maschinellen Geschirrspülen können die genannten Vorteile zum Tragen kommen, da auf diese Weise eine Mindestmenge an Wirkstoffen zum Einsatz kommen kann und zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden können.

[0087] Aus diesem Grund ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Mittel als Einmaldosierung vorkonfektioniert ist und das Mittel weiterhin bevorzugt in einer wasserlöslichen, wasserunlöslichen oder wasserdispergierbaren Umhüllung, bevorzugt in einer wasserunlöslichen Umhüllung, vorliegt. Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei das Mittel als Einmaldosierung vorkonfektioniert ist und das Mittel weiterhin bevorzugt in einer wasserlöslichen, wasserunlöslichen oder wasserdispergierbaren Umhüllung, bevorzugt in einer wasserunlöslichen Umhüllung, vorliegt.

[0088] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass vorkonfektionierte Einmaldosierungen das erfindungsgemäße Mittel in Mengen von 6 g bis 25 g, bevorzugt von 8 g bis 17 g, besonders bevorzugt von 9 g bis 14 g enthalten.

[0089] Ein möglicher weiterer Gegenstand ist daher ein erfindungsgemäßes Mittel, wobei das Mittel als Einmaldosierung vorkonfektioniert ist und die vorkonfektionierte Einmaldosierung das erfindungsgemäße Mittel in Mengen von 6 g bis 25 g, bevorzugt von 8 g bis 17 g, besonders bevorzugt von 9 g bis 14 g enthält.

[0090] Eine Einmaldosierung kann derart gestaltet sein, dass das erfindungsgemäße Mittel in einer Umhüllung vorliegt. Diese Umhüllung kann wasserdurchlässig sein oder erst durch ein Auflösen oder Dispergieren des Umhüllungsmaterials wasserdurchlässig werden. Es kann sich bei dem Umhüllungsmaterial um ein wasserlösliches, wasserunlösliches oder wasserdispergierbares Material handeln. Bevorzugt handelt es sich bei dem Umhüllungsmaterial um ein wasserunlösliches oder wasserlösliches Material, besonders bevorzugt um ein wasserunlösliches Material.

[0091] Eine wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0092] Es ist bevorzugt, dass eine wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0093] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0094] 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 einer 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.

[0095] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht eine wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

[0096] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

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

[0098] Es kann bevorzugt sein, dass ein 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.

[0099] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der möglichen wasserlös-

lichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8720, M8630, M8312, M8440, M7062, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Weiter geeignet sind Folien, welche unter der Bezeichnung SH2601, SH2504, SH2707 oder SH2701 von Nippon Gohsei 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.

[0100] Eine wasserlösliche Umhüllung weist bevorzugt zumindest teilweise einen Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000, insbesondere solche ausgewählt aus Chininsulfat (Bitterwert = 10.000), Naringin (Bitterwert = 10.000), Saccharoseoctaacetat (Bitterwert = 100.000), Chininhydrochlorid und Mischungen daraus auf. Insbesondere ist die äußere Oberfläche der wasserlöslichen Umhüllung zumindest teilweise mit einem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet. In diesem Zusammenhang ist es insbesondere zu bevorzugen, dass die wasserlösliche Umhüllung zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 % mit dem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet ist. Das Aufbringen des Bitterstoffs mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 kann beispielsweise mittels Bedruckung, Besprühens oder Bestreichung erfolgen.

[0101] Eine wasserlösliche Umhüllung weist bevorzugt mindestens eine kontinuierlich umlaufende Siegelnaht auf, die im Wesentlichen in einer Ebene liegt. Dies ist prozesstechnisch günstig, da für eine umlaufende Siegelnaht, welche im Wesentlichen in einer Ebene liegt, nur ein einziger Versiegelschritt, ggf. unter Benutzung nur eines einzigen Siegelwerkzeug, notwendig ist. Eine kontinuierlich umlaufende Siegelnaht führt zu einem besseren Verschluss gegenüber solchen Umhüllungen mit mehreren Siegelnähten und einer hervorragenden Dichtigkeit der Siegelnaht und damit der Umhüllung selbst. Austreten von Produkt aus der Umhüllung, z.B. auf die Oberfläche der Portion wäre nachteilig, da der Konsument dann mit dem Produkt in Kontakt käme. Genau dies soll aber mit portionierten Reinigungsmitteln mit einer wasserlöslichen Umhüllung möglichst vermieden werden.

[0102] Eine wasserlösliche Umhüllung kann bevorzugt aus mindestens 2 Verpackungsteilen hergestellt werden. Bevorzugt können die mindestens zwei Verpackungsteile wasserlöslich sein, damit in der Geschirrspülmaschine keine Verpackungsteile zurückbleiben, die dann zu Problemen in der Geschirrspülmaschine führen können. Dabei ist es nicht notwendig, dass die mindestens zwei Verpackungsteile unterschiedlich sind. Sie können bevorzugt aus dem gleichen Material und auf die gleiche Art und Weise hergestellt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie, insbesondere um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie gleicher Zusammensetzung.

[0103] In einer weiteren Ausführungsform können die mindestens zwei Verpackungsteile aus unterschiedlichem Material, z.B. aus unterschiedlichen Folien oder aus Material mit zwei unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. warm- und kaltwasserlösliche Folie) hergestellt sein. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine wasserlösliche Folie und ein anderer Verpackungsteil, welches durch Spritzguss hergestellt wurde, kombiniert werden.

[0104] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst eine wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie. Insbesondere kann diese plastische Verformung der Folie durch dem Fachmann bekannte Methoden wie Tiefziehen (mit und ohne Anlegen eines Vakuums), Blas- oder Stempelformen hergestellt werden. Insbesondere umfasst eine wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie, die durch Tiefziehen hergestellt wurde.

[0105] Bevorzugt handelt es sich bei dem Umhüllungsmaterial um ein Material, welches derart beschaffen ist, dass es auch in der Spülflotte aller üblichen Spülgänge einer automatischen Geschirrspülmaschine unlöslich ist und durchlässig für Wasser und die flüssigen bzw. gelösten Bestandteile der Spülflotten aller üblichen Spülgänge einer automatischen Geschirrspülmaschine ist.

[0106] Eine mindestens teilweise wasserunlösliche Umhüllung weist vor und nach dem Reinigungszyklus bevorzugt die gleiche äußere Form auf. Eine mindestens teilweise wasserunlösliche Umhüllung lässt sich nach dem Reinigungszyklus bevorzugt durch den Verbraucher so aus der Maschine entfernen, dass die Umhüllung durch das Entfernen nicht in mehrere Teile zerfällt.

[0107] Die wasserunlöslichen/nicht-wasserlöslichen Umhüllungen können einen oder mehrere gewebe(n) oder nicht-gewebe(n) Stoff(e) aufweisen.

[0108] Gewebe Stoffe können beispielsweise Stoffe in Leinwand-, Tuch- und Körper- oder auch in Atlas- oder Satin-Bindung sein. Nicht-gewebte Stoffe können beispielsweise gewirkte oder gestrickte Stoffe oder Vliesstoff(e) sein. Bevorzugte Stoffe im Rahmen dieser Erfindung sind gewebte Stoffe und/oder Vliesstoffe, besonders bevorzugt Vliesstoffe.

[0109] Diese Stoffe wiederum können natürliche und/oder synthetische Fasern enthalten. Natürliche Fasern können beispielsweise pflanzliche oder tierische Fasern wie Baumwolle, Leinen, Flachs, Nesselfasern oder Wolle sein. Synthetische Fasern können beispielsweise Chemiefasern aus natürlichen Polymeren, aus synthetischen Polymeren und aus Nichtpolymeren sein. Aus natürlichen Polymeren wie beispielsweise Cellulose können synthetische Fasern, wie beispielsweise Viskosefasern, hergestellt werden. Fasern mit Cellulose-Ursprung können demnach natürliche und/oder synthetische Fasern sein. Aus synthetischen Polymeren können beispielsweise Polyester-, Polypropylen-, Polyethylen- oder Polyamid-Fasern hergestellt sein. Chemiefasern aus Nichtpolymeren sind beispielsweise Edelstahlfasern.

[0110] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass Cellulose-artige Fasern, wie Leinen, Baumwolle und/oder Viskose und/oder Fasern basierend auf synthetischen Polymeren wie Polypropylen, Polyethylen, anderen Polyolefinen, Polyamid oder Polyester in wasserunlöslichen Umhüllungen enthalten sind. Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, dass die wasserunlösliche Umhüllung einen Vliesstoff enthaltend Cellulose-artige Fasern, wie Leinen, Baumwolle und/oder Viskose und/oder Fasern basierend auf synthetischen Polymeren wie Polypropylen, Polyethylen, anderen Polyolefinen, Polyamid oder Polyester aufweist.

[0111] Vliesstoffe können weitere Faserarten, beispielsweise Zellstofffasern, enthalten. Vliesstoffe können auf verschiedene Arten hergestellt werden, unter anderem durch "spun-laid"- oder "wet-laid"-Verfahren. Die erhaltenen Vliesstoffe unterscheiden sich unter anderem in der Länge der enthaltenen Fasern. Es ist bevorzugt, dass die Vliesstoffe, die durch "wet-laid"-Verfahren erhalten werden, Fasern der Länge von 2 mm bis 5 mm aufweisen, und/oder dass die Vliesstoffe, die durch "spun-laid"-Verfahren erhalten werden, Fasern der Länge von 30 mm bis 50 mm aufweisen. Vliesstoffe können durch chemische, thermische und/oder mechanische Bindung eine höhere Festigkeit erlangen. Unter einer chemischen Bindung versteht man beispielsweise das Aufbringen eines Bindemittels, bevorzugt eines synthetischen Bindemittels. Fasern aus thermoplastischen Materialien können durch Erwärmen miteinander und/oder mit nicht-thermoplastischen Fasern verbunden werden, was als thermische Bindung bezeichnet wird. Bei einer mechanischen Bindung erfolgt die Verfestigung des Vlieses durch eine Verflechtung der einzelnen Fasern durch Reibung, beispielsweise durch Nadelstanzen.

[0112] Erfindungsgemäß ist der Einsatz von Vliesstoffen bevorzugt, welche Viskosefasern aufweisen und/oder durch "wet-laid"-Verfahren hergestellt und/oder einer chemischen Bindung unterzogen wurden.

[0113] Das Umhüllmaterial kann einen Stoff aufweisen, welcher einseitig oder beidseitig eine Beschichtung aufweist. Diese Beschichtung kann auf der einen Seite und/oder den Seiten teilweise oder vollständig vorhanden sein. Die Beschichtung kann ein oder mehrere wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Materialien enthalten. Bevorzugt weist eine Beschichtung wasserunlösliche Materialien auf. Beispielsweise kann der Stoff mit einem wasserunlöslichen Polymer beschichtet sein, bevorzugt mit einem thermoplastischen Polymer, beispielsweise mit Polyethylen.

[0114] Die Beschichtung kann dazu verwendet werden, zwei oder mehrere Lagen des Stoffes miteinander zu verbinden. Dabei ist es möglich, dass die Verbindung von zwei oder mehr Lagen nur an einigen Stellen oder Gebieten erfolgt, beispielsweise durch Erhitzen und Zusammenpressen einiger Stellen oder Gebiete der gegebenenfalls mindestens teilweise beschichteten Stofflagen. Zwei oder mehr Stofflagen können sowohl durch das Stapeln von zwei oder mehreren Stoffstücken gleicher und/oder unterschiedlicher Größe zu zwei oder mehr Stofflagen als auch durch das Umschlagen oder Umfalten eines Stoffstücks zu zwei oder mehr Stofflagen entstehen. Auf diese Weise können durch die teilweise Verbindung von zwei oder mehr Stofflagen Schläuche und/oder Kammern und/oder ähnliche weitere Gebilde entstehen.

[0115] Das Umhüllmaterial kann derart verarbeitet werden, dass eine oder mehrere Kammern geformt werden, welche über mindestens eine verbliebene Öffnung mit dem erfindungsgemäßen Mittel befüllt werden können. Nach einer Befüllung der einen Kammer oder nach der Befüllung mehrerer Kammern kann die mindestens eine verbliebene Öffnung verschlossen werden, beispielsweise durch die Verbindung von zwei oder mehr Stofflagen wie zuvor beschrieben.

[0116] Das Formen, Befüllen und Verschließen von Kammern kann beispielsweise mit Hilfe von Schlauchbeutelfüllanlagen und/oder ähnlichen Apparaturen erfolgen.

[0117] Werden zwei oder mehrere Kammern einer vorkonfektionierten Dosiereinheit durch das Umhüllmaterial geformt, so ist es möglich, dass das erfindungsgemäße Mittel in diesen Kammern nicht gleich verteilt vorliegt. Es ist möglich, die unterschiedlichen Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Mittels in den unterschiedlichen Kammern voneinander zu trennen. So wäre es beispielsweise möglich, den mindestens einen ersten Gerüststoff und den mindestens einen zweiten Gerüststoff in eine Kammer und das mindestens eine Bleichmittel in eine weitere Kammer einzubringen. Ähnlich wäre es möglich, den mindestens einen ersten Gerüststoff oder den mindestens einen zweiten Gerüststoff und das mindestens eine Bleichmittel in eine Kammer und den jeweils anderen mindestens einen Gerüststoff in eine weitere Kammer einzubringen.

[0118] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die vorkonfektionierte Dosiereinheit eine oder zwei Kammern, bevorzugt eine Kammer, aufweist, wobei die Kammer(n) durch das Umhüllmaterial geformt wird/werden. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Mittel in einer Kammer der vorkonfektionierten Dosiereinheit vorliegt.

[0119] Das Mittel und/oder die vorkonfektionierte Dosiereinheit kann weitere Wirkstoffe enthalten, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden können und dort gegebenenfalls einen Vorteil erzeugen. Diese Wirkstoffe können beispielsweise in der Umhüllung vorliegen. Beispielsweise können "color catcher" Funktionen zur Verhinderung von Farbübertragungen, Farbstoffe, Parfüm und/oder weitere Wirkstoffe im Mittel selbst oder in der Umhüllung vorhanden sein.

[0120] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung einer vorkonfektionierten Dosiereinheit enthaltend das beanspruchte Mittel enthaltend die Schritte

- i) Ausformung einer oder mehrerer Kammer(n) mit Hilfe des Umhüllmaterials
- ii) Einbringen eines mindestens einen ersten Gerüststoffs, eines mindestens einen zweiten Gerüststoffs und min-

destens eines Bleichmittels in mindestens eine der Kammern aus i)

iii) Verschließen der befüllten Kammer(n).

[0121] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Entfernung von bleichbaren Ansammlungen enthaltend die Schritte

i) Beladen der Geschirrspülmaschine mit Geschirr, welches wenigstens teilweise bleichbare Ansammlungen aufweist,

ii) Platzieren eines erfindungsgemäßen Mittels im Innenraum der Geschirrspülmaschine,

iii) Dosieren eines herkömmlichen Maschinengeschirrspülmittels in flüssiger und/oder fester Form in die entsprechende Kammer und/oder den Innenraum der Geschirrspülmaschine

iv) Durchführen eines Reinigungszyklus in der Geschirrspülmaschine.

Übliche Reinigungszyklen in maschinellen Geschirrspülverfahren können einen oder mehrere Vorspülgänge aufweisen und weisen einen oder mehrere Reinigungsgänge, bevorzugt einen Reinigungsgang, sowie einen oder mehrere Klarspülgänge, bevorzugt einen Klarspülgang, auf.

[0122] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass in dem Verfahren zur Entfernung von bleichbaren Ansammlungen im Reinigungszyklus mindestens ein Spülgang durchgeführt wird, in welchem die Spülflotte mindestens zeitweise eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 45 °C, besonders bevorzugt mindestens 50 °C, aufweist. Bei diesem Spülgang handelt es sich bevorzugt um den Reinigungsgang.

[0123] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

Ausführungsbeispiele:

[0124] Die Reinigungsleistung auf bleichbaren Teeansammlungen wurde in einer Geschirrspülmaschine (2015 Miele GSL030) bei einer Wasserhärte von 21 °dH in Gegenwart von Ballastschmutz (SÖFW, 142 (06/2016), 34 ff) im Reinigungszyklus R55° 5'8'20 KL 65° geprüft.

[0125] Anschließend erfolgte eine visuelle Bewertung der Teebeläge in den verwendeten Tassen (10 = ansammlungsfrei, 1 = sehr starke Ansammlung).

[0126] Es wurden die folgenden Mittel verwendet:

V1: ein handelsübliches flüssiges Maschinengeschirrspülmittel ohne Bleichmittel, Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator

E1: V1 + Reinigungskraftverstärker B1

E2: V1 + Reinigungskraftverstärker B2

E3: V1 + Reinigungskraftverstärker B3

[0127] Die Reinigungskraftverstärker B wurden im Besteckkorb platziert, das flüssige Maschinengeschirrspülmittel wurde über die Dosierkammer eingebracht.

[0128] Alle Mengenangaben in mL (flüssiger Reiniger) bzw. g (Inhaltsstoffe der Reinigungskraftverstärker B)

	V1	E1	E2	E3
flüssiges Maschinengeschirrspülmittel	28 mL	28 mL	28 mL	28 mL
	-	B1	B2	B3
MGDA		2,28	2,28	3,04
Citrat		6	6	6
PAP fest (70%)		3	1,5	4
Reinigungsergebnisse				
Assam	3,2	9	5,5	10
Broken	3	9,8	6,8	10

[0129] Die Versuche ergeben, dass die erfindungsgemäßen Mittel zu einer deutlich verbesserten Reinigungsleistung auf bleichbaren Ansammlungen führen.

[0130] Dabei wurden die Reinigungskraftverstärker zum einen in einer wasserunlöslichen und zum anderen in einer

wasserlöslichen Umhüllung eingesetzt, die Art der Umhüllung hatte keinen Einfluss auf das Reinigungsergebnis.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen, welches kein nichtionisches Tensid enthält, enthaltend mindestens ein Bleichmittel und mindestens einen ersten Gerüststoff und mindestens einen zweiten Gerüststoff.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem ersten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und/oder deren Salzen, und/oder bei dem zweiten Gerüststoff um einen Gerüststoff aus der Gruppe der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und/oder deren Salzen handelt.
3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine zweite Gerüststoff in einer höheren Menge vorliegt als der mindestens eine erste Gerüststoff, bevorzugt ist, dass der mindestens eine erste Gerüststoff und der mindestens eine zweite Gerüststoff in einem Mengenverhältnis von 1:1,2 bis 1:5, besonders bevorzugt von 1:1,9 bis 1:3,5 vorliegen.
4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bleichmittel um ein Sauerstoffbleichmittel handelt.
5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel keine Enzyme enthält.
6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel als Einmaldosierung vorkonfektioniert ist und das Mittel weiterhin bevorzugt in einer wasserlöslichen, wasserunlöslichen oder wasserdispergierbaren Umhüllung, bevorzugt in einer wasserunlöslichen Umhüllung, vorliegt.
7. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vorkonfektionierte Einmaldosierung das erfindungsgemäße Mittel in Mengen von 6 g bis 25 g, bevorzugt von 8 g bis 17 g, besonders bevorzugt von 9 g bis 14 g enthält.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Mittel von 0,5 g/job bis 5,0 g/job, bevorzugt von 0,9 g/job bis 4,0 g/job, besonders bevorzugt von 1,0 g/job bis 3,0 g/job bzw. 2,0 g/job bis 3,5 g/job, des mindestens einen Bleichmittels enthalten sind.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Mittel von 2 bis 20 g/job, bevorzugt von 5 bis 15 g/job, besonders bevorzugt von 6 bis 10 g/job, an Gerüststoffen vorliegen.
10. Verfahren zur Herstellung eines Mittels der Ansprüche 6 bis 9 enthaltend die Schritte
 - i) Ausformung einer oder mehrerer Kammern mit Hilfe des Umhüllmaterials
 - ii) Einbringen eines mindestens einen ersten Gerüststoffs, eines mindestens einen zweiten Gerüststoffs und mindestens eines Bleichmittels in eine oder mehrere Kammern aus i)
 - iii) Verschließen der befüllten Kammern.
11. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen enthaltend die Schritte
 - i) Beladen der Geschirrspülmaschine mit Geschirr, welches wenigstens teilweise bleichbare Anschmutzungen aufweist,
 - ii) Platzieren eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 im Innenraum der Geschirrspülmaschine,
 - iii) Dosieren eines herkömmlichen Maschinengeschirrspülmittels in flüssiger und/oder fester Form in die entsprechende Kammer und/oder den Innenraum der Geschirrspülmaschine
 - iv) Durchführen eines Reinigungszyklus in der Geschirrspülmaschine.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Reinigungszyklus mindestens ein Spülgang durchgeführt wird, in welchem die Spülflotte mindestens zeitweise eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 45 °C, besonders bevorzugt mindestens 50 °C, aufweist.
13. Verwendung von mindestens einem ersten Gerüststoff und mindestens einem zweiten Gerüststoff, bevorzugt im

EP 3 839 027 A1

Verhältnis von 1:1,2 bis 1:5, bezogen auf die Masse der Gerüststoffe, zusammen mit einem Bleichmittel zur Entfernung von bleichbaren Ansammlungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 21 1753

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2014 202221 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 6. August 2015 (2015-08-06) * Absatz [0111]; Ansprüche 1, 8, 10-13; Beispiel 1 *	1-4, 6-10,13	INV. C11D3/39 C11D3/20 C11D3/33 C11D7/26 C11D7/32 C11D11/00 C11D3/395 C11D17/00 C11D17/04
X	EP 3 050 955 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 3. August 2016 (2016-08-03) * Zusammensetzung 1; Absatz [0104]; Beispiel 1 * * Zusammensetzung 2; Absätze [0109], [0113]; Beispiel 2 * * Ansprüche 1-10 *	1-10,13	
X	WO 2007/052064 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB] ET AL.) 10. Mai 2007 (2007-05-10) * Seiten 19-20; Beispiele 1-3; Tabelle 1 * * Seite 2, Zeile 16 - Zeile 24 * * Seite 4, Zeile 11 - Zeile 13 *	1-9, 11-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. April 2021	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 21 1753

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.

23-04-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102014202221 A1	06-08-2015	DE 102014202221 A1	06-08-2015
			EP 3102658 A1	14-12-2016
			PL 3102658 T3	30-09-2019
15			WO 2015118011 A1	13-08-2015

	EP 3050955 A1	03-08-2016	AU 2016215574 A1	17-08-2017
			CA 2975503 A1	11-08-2016
			EP 3050955 A1	03-08-2016
20			JP 2018509495 A	05-04-2018
			JP 2020023721 A	13-02-2020
			US 2016222321 A1	04-08-2016
			US 2019194576 A1	27-06-2019
			WO 2016126581 A1	11-08-2016

25	WO 2007052064 A1	10-05-2007	AU 2006310249 A1	10-05-2007
			BR PI0618040 A2	16-08-2011
			CA 2628174 A1	10-05-2007
			CN 101300332 A	05-11-2008
			EP 1948770 A1	30-07-2008
30			EP 2261313 A2	15-12-2010
			EP 3327109 A1	30-05-2018
			ES 2386645 T3	24-08-2012
			ES 2660419 T3	22-03-2018
			PL 1948770 T3	30-11-2012
35			US 2008261849 A1	23-10-2008
			US 2010081599 A1	01-04-2010
			US 2011207647 A1	25-08-2011
			US 2016376528 A1	29-12-2016
			US 2018155655 A1	07-06-2018
40			WO 2007052064 A1	10-05-2007

45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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