



(11) **EP 4 455 255 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.10.2024 Patentblatt 2024/44

(21) Anmeldenummer: **24000041.4**

(22) Anmeldetag: **27.03.2024**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/39 (2006.01) **C11D 1/72** (2006.01)
C11D 1/74 (2006.01) **C11D 3/00** (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01) **C11D 3/12** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/126; C11D 1/72; C11D 1/74; C11D 3/0047;
C11D 3/10; C11D 3/3761; C11D 3/3905;
C11D 3/3917; C11D 3/392; C11D 2111/18

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
GE KH MA MD TN

(30) Priorität: **27.04.2023 DE 202023000933 U**

(71) Anmelder: **Catexel GmbH**
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Zhan, Yifei**
65189 Wiesbaden (DE)
• **Preuschen, Judith**
55270 Sörrenloch (DE)

(74) Vertreter: **Ackermann, Joachim**
Antoniterstraße 9
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) **GESCHIRRSPÜLMITTEL SOWIE DESSEN VERWENDUNG**

(57) Beschrieben wird ein Geschirrspülmittel enthaltend die Komponenten

- a) 10-90 Gew.-% mindestens eines Builders
- b) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators
- c) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids
- d) 5-40 Gew.-% mindestens eines sauerstoffhaltigen Bleichmittels
- e) 0,1-80 Gew.-% mindestens eines pH-Regulators, und

f) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Sulfonimins als Bleichkatalysator,
mit der Maßgabe, dass das Geschirrspülmittel kein anionisches Tensid enthält und dass sich die Prozentangaben auf die Gesamtmenge des Geschirrspülmittels beziehen.

Das Geschirrspülmittel lässt sich insbesondere zum Entfernen von roten und gelben Anschmutzungen auf Geschirr einsetzen.

EP 4 455 255 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Geschirrspülmittel, die sich besonders zur Entfernung von hydrophoben roten und gelben Anschmutzungen auf Geschirr eignen, sowie die Verwendung dieser Mittel insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

[0002] An moderne maschinelle Geschirrspülmittel wird eine Vielzahl an Anforderungen gestellt. Sie sollen eine verbesserte Reinigungs- und Klarspüleistung zeigen, auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch. Besonderes Augenmerk wird auf die Trocknungseigenschaften der eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel gesetzt. Die Notwendigkeit eines zusätzlichen manuellen Nachtrocknens des gereinigten Geschirrs ist unerwünscht, Tropfenbildung und Rückstände auf dem behandelten Geschirr soll vermieden werden.

[0003] Rote und gelbe Anschmutzungen auf Geschirr, insbesondere auf Plastikteilen, wie Rückstände von Tomaten oder Ketchup sowie von Curry, Kurkuma oder Safran enthaltenden Speisen, haben sich als besonders hartnäckig herausgestellt. In vielen Fällen gelingt es nicht, diese stark färbenden Bestandteile von Plastikteilen zu entfernen; diese weisen nach der Behandlung im Geschirrspüler häufig noch Rückstände auf, die auch durch nachgeschaltete Spülgänge nicht zu entfernen sind.

[0004] Es hat bereits Versuche gegeben, die Entfernung von stark färbenden Verunreinigungen von Plastikgeschirr zu verbessern. So offenbart GB 2 389 856 A ein solches Verfahren, bei dem eine wässrige Lauge mit einem nach Wheeler bestimmten Peroxidwert im Bereich von 0,05 bis 40 zum Einsatz kommt. Dieser Peroxidwert wird durch den Einsatz von Terpenen in der Lauge erreicht. Diese Zusätze haben bislang keinen Eingang in handelsübliche Geschirrspülmittel gefunden. Es bleibt daher nach wie vor ein Problem, Geschirr und insbesondere Plastikgeschirr von stark färbenden roten und gelben Anschmutzungen zu befreien.

[0005] Stark bleichende Zusätze, wie Sulfonimine, wurden in der Vergangenheit bereits für den Einsatz in Waschmitteln vorgeschlagen. So offenbart die WO 2022/069468 A1 ein Waschmittel für die Entfernung von Anschmutzungen oder üblen Gerüchen aus Textilien. Dieses Waschmittel enthält ein Bleichmittel, einen Bleichaktivator, eine Protease und ein Sauerstoff-Übertragungsmittel, wie 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid. Der Einsatz dieses Mittels zur Reinigung von Geschirr wird nicht beschrieben.

[0006] Aus der US 2021/0277333 A1 sind Kogranulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Diese Kogranulate sind mit Celluloseether beschichtet und enthalten zyklisches Sulfonimin, Bleichaktivator und Celluloseether als bindemittel. Der Einsatz in Geschirrspülmitteln wird nicht offenbart.

[0007] In EP 3345989 A1 werden Granulate offenbart, die in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können. Diese Granulate enthalten Sulfonimine oder quaternäre Iminiumsalze und bei 25°C feste Säuren. Die Granulate zeichnen sich durch eine hohe Lagerstabilität aus, enthalten hochaktive Bleichkatalysatoren und entfalten bereits bei niedrigen Temperaturen eine sehr gute Bleichwirkung. Ausführungsbeispiele für Geschirrspülmittel sind in diesem Dokument nicht enthalten.

[0008] Wasch- und Reinigungsmittel und Geschirrspülmittel unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung. Obgleich in diesen Mitteln eine Reihe von Komponenten mit gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden können, so unterscheiden sich diese Mittel doch deutlich voneinander. In Geschirrspülmitteln werden z.B. nur nichtionische Tenside eingesetzt, wohingegen Waschmittel im Allgemeinen anionische und nichtionische Tenside enthalten. Auch enthalten Geschirrspülmittel häufig spezielle Zusätze, wie Glaskorrosionsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren oder Schaumregulatoren.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand im Bereitstellen von Geschirrspülmitteln, welche sich hervorragend für das Entfernen von roten und gelben Anschmutzungen auf Geschirr eignen. Neben der ausgezeichneten Reinigungsleistung weisen diese Mittel auch eine hervorragende Bleichwirkung auf, wodurch sind bereits rot oder gelb eingefärbte Gegenstände von Farbrückständen befreien lassen.

[0010] Es wurde jetzt überraschenderweise gefunden, dass Geschirrspülmittel enthaltend Sulfonimine und weitere ausgewählte Inhaltsstoffe eine besonders gute Reinigungsleistung beim Entfernen von roten und gelben Anschmutzungen auf Geschirr zeigen.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Geschirrspülmittel enthaltend die Komponenten

- a) 10-90 Gew.-% mindestens eines Builders
- b) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators
- c) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids
- d) 5-40 Gew.-% mindestens eines sauerstoffhaltigen Bleichmittels
- e) 0,1-80 Gew.-% mindestens eines pH-Regulators, und
- f) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Sulfonimins als Bleichkatalysator,

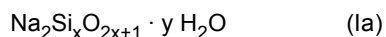
mit der Maßgabe, dass das Geschirrspülmittel kein anionisches Tensid enthält und dass sich die Prozentangaben auf

die Gesamtmenge des Geschirrspülmittels beziehen.

[0012] Als Builder oder auch Gerüststoffe lassen sich erfindungsgemäß sämtliche in Geschirrspülmitteln bislang eingesetzte Verbindungen einsetzen.

[0013] Beispiele für Builder sind Phosphate, wie Pentanatriumtriphosphat. Da Phosphate zur Eutrophierung von Gewässern beitragen, werden heute vorzugsweise wasserlösliche organische Verbindungen verwendet. Diese ersetzen nicht alle Funktionen von Phosphaten und werden daher häufig zusammen mit Polycarboxylaten, Nitriloessigsäure, Phosphonaten, Soda oder komplexierenden Carbonsäuren, wie Salze der Zitronensäure eingesetzt.

[0014] Bevorzugt eingesetzte Builder enthalten mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Builder, an kristallinem Natriumschichtsilikat der Formel (Ia)



wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist,

[0015] Kristalline Schichtsilikate gemäß Formel (Ia), werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer EP 0 164 514 A1 beschrieben.

[0016] Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 1,9 bis 3,5 annimmt.

[0017] Insbesondere sind sowohl delta- als auch beta-Dinatriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei beta-Dinatriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in WO 91/08171 A1 beschrieben ist. Beta-Dinatriumdisilikate mit einem molaren Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen mit den Offenlegungsnummern JP 04/238 809 A oder JP 04/260 610 A hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der oben genannten allgemeinen Formel (1), in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden.

[0018] In einer bevorzugten Form setzt sich das kristalline schichtförmige Dinatriumdisilikat des Builders a) aus wechselnden prozentualen Anteilen der polymorphen Phasen alpha, beta und delta zusammen. In kommerziell hergestellten Produkten können auch amorphe Anteile vorhanden sein. Durch letztere kann x in kommerziellen Produkten auch ungeradzahlig sein. Bevorzugt ist $1,9 \leq x \leq 2,2$.

[0019] Die Definitionen von alpha, beta- und delta-Dinatriumdisilikat sind bekannt und können beispielsweise der EP 0 164 514 A1 entnommen werden.

[0020] Bevorzugt handelt es sich bei dem Dinatriumdisilikat um schichtförmiges kristallines Dinatriumdisilikat, das aus mindestens einer der polymorphen Phasen des Dinatriumdisilikates sowie aus Natriumsilikaten nicht schichtsilikatischer Natur besteht.

[0021] insbesondere bevorzugt werden kristalline Natriumschichtsilikate mit einem Gehalt von 80 bis 100 Gew.-% delta-Dinatriumdisilikat eingesetzt.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Variante können auch kristalline Natriumschichtsilikate mit einem Gehalt von 70 bis 100 Gew.-% beta-Dinatriumdisilikat verwendet werden.

[0023] Besonders bevorzugt eingesetzte kristalline Natriumschichtsilikate enthalten 1 bis 40 Gew.-% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 45 Gew.-% an beta-Dinatriumdisilikat, 50 bis 98 Gew.-% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 40 Gew.-% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten (amorphen Anteilen).

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (Ia) in granulierter Form, sowie Cogranelle, enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat und schwerlösliches Metallcarbonat, wie beispielsweise in WO2007/101622 A1 beschrieben.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel kristalline Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ mit y gleich 0 bis 2.

[0026] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können zusätzlich zu kristallinem Natriumschichtsilikat gemäß Formel (Ia) weitere wasserlösliche organische und/oder anorganische Builder enthalten.

[0027] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate in Betracht, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium und Kaliumsalzen.

[0028] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren oder deren Salze, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure oder ihrem Salz (MGDA), Glutamindiessigsäure oder ihrem Salz (GLDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Ethylendiamindibernsteinsäure oder ihrem Salz (EDDS), Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure. Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugte Builder oder Co-Builder sind auch Polycarbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen

zugänglichen Polycarboxylate, wie in WO 93/16110 A1, WO 92/18542 A1 oder EP 0 232 202 A2 beschrieben, sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, AMPS, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Laut Herstellerangaben liegt die mittlere Molmasse der Homo-polymeren ungesättigter Carbonsäuren, ausgedrückt als M_w , im Allgemeinen zwischen 2000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure.

[0029] Ein besonders bevorzugtes Homopolymer ist Sokalan® PA 30 von der Firma BASF. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine mittlere Molmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 und Sokalan® CP 10 der Firma BASF.

[0030] Geeignet sind weiterhin Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit AMPS, Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure, vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab, wobei das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz ein Derivat einer C_2 - C_6 -Dicarbonsäure sein kann, wobei Maleinsäure und AMPS besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyloder Arylrest substituiert ist. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentdokumenten DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen mit der Offenlegungsnummer DE 43 03 320 A1 und DE 44 17 734 A1 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

[0031] Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0032] Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure.

[0033] Ebenso können die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat, sowohl wasserfreies Trinatriumcitrat, als auch Trinatriumcitratdihydrat eingesetzt werden.

[0034] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zeigen ein ausgeprägtes Reinigungsvermögen, wenn diese neben kristallinem Schichtsilikat der Formel (Ia) zusätzlich Builder ausgewählt aus Methylglycindiessigsäure oder dessen Salze, Natrium Gluconat, IDS, Natriumtripolyphosphat (STTP) und/ oder Natriumcitrat enthalten.

[0035] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten einen oder mehrere Builder in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel.

[0036] Neben Buildern a) enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Bleichaktivatoren b). Dabei handelt es sich um Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren freisetzen.

[0037] Geeignete Bleichaktivatoren enthalten O- und/oder N-Acylgruppen.

[0038] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS, ISONOBS bzw. LOBS) oder deren Amidoderivate (z. B. NACA OBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren wie Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure (NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA), Acetyltriethylcitrat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, sowie N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam und 4-Morpholincarbonitrol.

[0039] Ebenso können in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln offenkettige oder cyclische Nitrilquats, sowie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen von Bleichaktivatoren enthalten sein.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Geschirrspülmittel acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS, ISONOBS bzw. LOBS) oder deren Amidoderivate (z. B. NACA OBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren wie Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure

(NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA).

[0041] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Geschirrspülmittel acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED).

[0042] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten einen oder mehrere Bleichaktivatoren in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel.

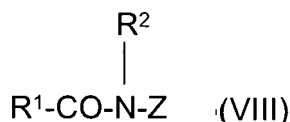
[0043] Neben Buildern a) und Bleichaktivatoren b) enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside c).

[0044] Dazu zählen alkoxylierte, vorteilhaft ethoxylierte und/oder propoxylierte, primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und 2 bis 17 Mol Ethylenoxid (EO)/ Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere werden Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol eingesetzt, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO, Laurylalkohol mit 7 EO und 10 PO, Laurylalkohol mit 2 EO und 4 PO, Laurylalkohol mit 4 EO und 5 PO, Laurylalkohol mit 5 EO und 4 PO, Isodecylalkohol mit 2 PO und 12 EO, Isodecylalkohol mit 2 PO und 4 EO, Undecylalkohol mit 8 EO und 2 PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 2 EO und 5 PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 4 EO und 4 PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 5 PO und 2 EO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 6 EO und 4 PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 8 EO und 4 PO, C₆-C₁₂-Alkohol mit 6 EO und 8 PO.

[0045] Die vorstehend angegebenen Ethoxylierungsgrade und Propoxyklierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.

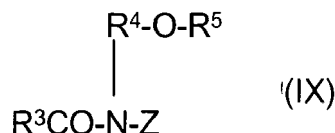
[0046] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x enthalten, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, bedeutet, und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, vorzugsweise für Glucose. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl, die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann, zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0047] Ebenfalls können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (VIII) enthalten



in der Rest R¹ CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Z für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0048] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IX)



in der R³ einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und Z für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. Z wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Alyloxy-substituierten

Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0049] Eine weitere Klasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0050] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und vom Typ der Fettsäurealkanolamide können erfindungsgemäß geeignet sein.

[0051] Der Anteil des einen oder der mehreren nichtionischen Tenside am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

[0052] Neben Buildern a), Bleichaktivatoren b) und nichtionischen Tensiden c) enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel sauerstoffhaltige Bleichmittel d).

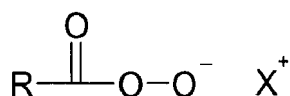
[0053] Unter Bleichmitteln sind zum einen sauerstoffhaltige Verbindungen zu verstehen, die mit Bleichaktivatoren reagieren und dabei Peroxysäuren bilden, die bei niedrigen Temperaturen (z.B. < 70 °C) viel effektiver bleichen als die Bleichmittel alleine.

[0054] Als derartige Bleichmittel geeignet sind Wasserstoffperoxid und anorganische Persalze, bevorzugt Percarbonate, Perborate, Persulfate und Persilicate, insbesondere in Form von Alkalimetallsalzen. Besonders bevorzugte derartige Bleichmittel sind Wasserstoffperoxid, Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und/oder Natriumpercarbonat, insbesondere bevorzugt Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und/oder Natriumpercarbonat.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist daher das eine oder sind die mehreren Bleichmittel d) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und Natriumpercarbonat.

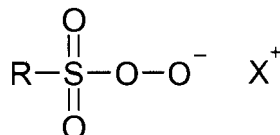
[0056] Unter sauerstoffhaltigen Bleichmitteln sind zum anderen Verbindungen zu verstehen, die auch ohne Bleichaktivator wirken. Geeignete derartige Bleichmittel sind Persäuren oder deren Salze.

[0057] Besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxycarbonsäuren und deren Salze gemäß der Formel



wobei R für eine Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe oder heterocyclische Gruppe, bevorzugt für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, insbesondere bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, steht und X⁺ ein geeignetes Gegenion, bevorzugt ein H⁺, Kalium- oder Natriumion bedeutet. Bevorzugt sind Peroxyhexanoylsäure, Peroxyheptanoylsäure, Peroxyoctanoylsäure, Peroxynonanoylsäure, Peroxydecanoylsäure und deren Salze.

[0058] Weiterhin besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxysulfonsäuren und deren Salze gemäß der Formel



wobei R für eine Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe oder heterocyclische Gruppe, bevorzugt für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, insbesondere bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, steht und X⁺ ein geeignetes Gegenion, bevorzugt H⁺, ein Kalium- oder Natriumion bedeutet.

[0059] Weiterhin besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxophthalsäuren und deren Salze, Phthaliminopersäuren und deren Salze, Diperoxycarbonsäuren und deren Salze oder Peroxyschwefelsäuren und deren Salze.

[0060] Unter den Bleichmitteln, die ohne Bleichaktivator wirken, sind insbesondere die Persäuren oder deren Salze bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monoperoxyphthalsäure und ihren Salzen, N,N-Phthaloylaminoperoxycaproylsäure (PAP) und ihren Salzen, Diperazelaissäure und ihren Salzen, Diperdodecandisäure und

ihren Salzen und Monoperoxyschwefelsäure und ihren Salzen, wobei die Salze vorzugsweise aus den Natrium- und/oder Kaliumsalzen ausgewählt sind. Unter Monoperoxyschwefelsäure und ihren Salzen ist insbesondere das Kaliumperoxy-monosulfat (erhältlich unter dem Handelsnamen Caroat) bevorzugt.

[0061] Die Einsatzmengen an Bleichmittel werden im Allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Zusammensetzungen beim Einsatz als maschinelle Geschirrspülmittel während des Spülvorganges zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

[0062] Der Anteil des einen oder der mehreren sauerstoffhaltigen Bleichmittel am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel beträgt 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

[0063] Neben Buildern a), Bleichaktivatoren b), nichtionischen Tensiden c) und sauerstoffhaltigen Bleichmitteln d) enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel pH-Regulatoren e). Diese werden benötigt, um den AnwendungspH-Wert der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auf den Wert zwischen 9 und 11 einzustellen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalihydrogencarbonate, Alkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, Disilikate und Aminosäuren.

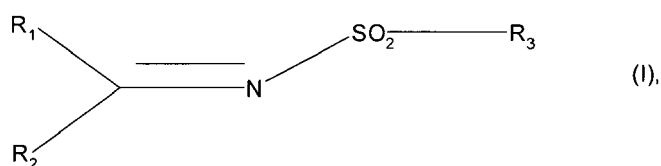
[0064] Ebenso kommen anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Mono-, -Di- sowie-Tricarbonsäuren und-Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z. B. Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆-C₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen zum Einsatz.

[0065] Der Anteil des einen oder der mehreren pH-Regulatoren e) am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel beträgt 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

[0066] Neben Buildern a), Bleichaktivatoren b), nichtionischen Tensiden c), sauerstoffhaltigen Bleichmitteln d) und pH-Regulatoren e) enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Sulfonimine f).

[0067] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonimininen handelt es sich um Verbindungen mit ein oder zwei Struktureinheiten =N-SO₂- im Molekül.

[0068] Dazu zählen Sulfonimine der Formel I

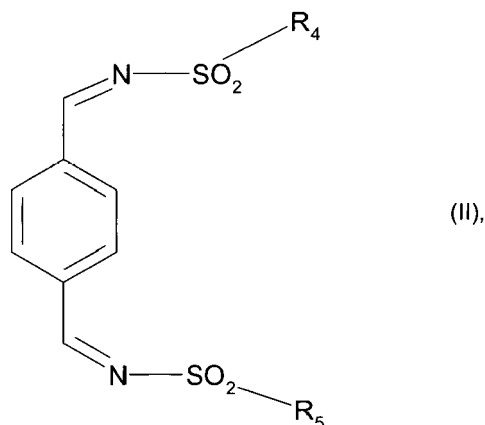


worin R₁ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, oder Heterocyclyl ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweisen, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, R₂ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Nitro, Cyano, Halogen, Carboxyl, Carbonsäureester oder Carbonsäureamid ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Hydroxy, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano oder Halogen aufweisen oder worin die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heterocyclyl mit einem Rest der Formel -R₁C=N-SO₂-R₃ substituiert sind oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, R₃ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Nitro, Cyano oder Halogen ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweisen, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, oder worin R₁ und R₂ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem sie verbunden sind, ein cycloaliphatisches, heterocyclisches oder carbocyclisch-aromatisches Ringsystem bilden, das unsubstituiert ist oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweist, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, oder worin R₂ und R₃ zusammen mit der Gruppe -C=N-SO₂-, über welche sie miteinander verbunden sind, ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das unsubstituiert ist oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der

Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweist, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist.

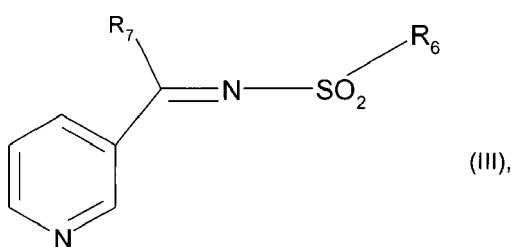
[0069] Bevorzugt eingesetzte Sulfonimine sind Verbindungen der Formel (I), worin R_1 Wasserstoff bedeutet, R_2 unsubstituiertes Phenyl oder in 4-Position mit Carboxyl, Chlor, Cyano, Hydroxy oder Methoxy substituiertes Phenyl ist, und R_3 unsubstituiertes Phenyl oder in 4-Position mit Carboxyl, Chlor oder Nitro substituiertes Phenyl ist.

[0070] Besonders bevorzugt eingesetzte Sulfonimine sind Verbindungen der Formel II



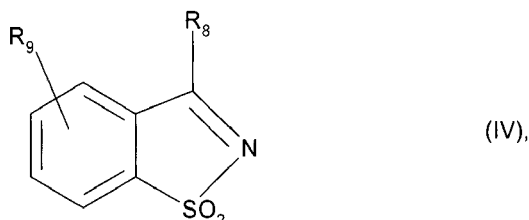
worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander unsubstituiertes Phenyl oder in 4-Position mit Carboxyl, Chlor, Cyano, Hydroxy oder Methoxy substituiertes Phenyl sind.

[0071] Weitere besonders bevorzugt eingesetzte Sulfonimine sind Verbindungen der Formel III



worin R_7 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl ist, und R_6 unsubstituiertes Phenyl oder in 4-Position mit Carboxyl, Chlor, Cyano, Hydroxy oder Methoxy substituiertes Phenyl sind.

[0072] Ganz besonders bevorzugt eingesetzte Sulfonimine sind Verbindungen der Formel IV

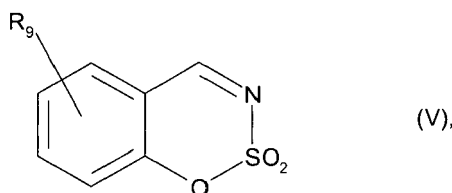


worin R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl sind.

[0073] Von den Verbindungen der Formel IV sind solche ganz besonders bevorzugt, worin R_9 Wasserstoff ist und R_8 C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder Phenyl ist.

[0074] Äußerst bevorzugtes Sulfonimin der Formel IV ist 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid.

[0075] Weitere besonders bevorzugt eingesetzte Sulfonimine sind Verbindungen der Formel V



worin R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl ist, insbesondere Wasserstoff.

10 **[0076]** Der Anteil des einen oder der mehreren Sulfonimine f) am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%.

[0077] Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Alkyl, so kann die Alkylgruppe sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein. Eine Alkylgruppe enthält typischerweise ein bis zu zwanzig Kohlenstoffatome, bevorzugt ein bis zu zehn Kohlenstoffatome. Beispiele für Alkylgruppen sind: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 15 Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder Eicosyl. Besonders bevorzugt sind Alkylgruppen mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

[0078] Alkylreste können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Hydroxy, Carboxy, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen.

20 **[0079]** Alkylreste können gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht direkt zueinander benachbarte zweiwertige Sauerstoffatome unterbrochen sein. Beispiele dafür sind einwertige Reste abgeleitet von Polyethylenglykolen oder von Polypropylenglykolen.

[0080] Alkylreste können gegebenenfalls auch durch ein oder mehrere, nicht direkt zueinander benachbarte Keto-
gruppen unterbrochen sein. Ein Beispiel dafür ist der Acetonylrest.

25 **[0081]** Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Cycloalkyl, so ist die Cycloalkylgruppe typischerweise eine cyclische Gruppe, enthaltend fünf bis acht, vorzugsweise fünf, sechs oder sieben Ringkohlenstoffatome, die jeweils unabhängig voneinander substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylgruppen aufgeführt. Beispiele für Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

[0082] Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Aryl, so ist die Arylgruppe typischerweise eine cyclische aromatische Gruppe, enthaltend fünf bis vierzehn Kohlenstoffatome, die jeweils unabhängig voneinander substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylgruppen aufgeführt. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Biphenyl oder Anthryl.

30 **[0083]** Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Heterocyclyl, so kann die Heterocyclylgruppe typischerweise eine cyclische Gruppe mit vier bis zehn Ringkohlenstoffatomen und mit mindestens einem Ringheteroatom sein, die jeweils unabhängig voneinander substituiert sein können. Beispiele für Substituenten sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylgruppen aufgezählt. Beispiele für Heteroatome sind Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Bor, Selen oder Schwefel. Beispiele für Heterocyclylgruppen sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl oder Imidazolyl. Heterocyclylgruppen können aromatisch oder nicht-aromatisch sein.

35 **[0084]** Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Reste Aralkyl, so ist die Aralkylgruppe typischerweise eine Arylgruppe, wobei Aryl zuvor bereits definiert wurde, an die kovalent eine Alkylgruppe gebunden ist. Die Aralkylgruppe kann am aromatischen Ring substituiert sein. Beispiele für Substituenten sind weiter oben bei der Beschreibung der Alkylgruppen aufgezählt. Ein Beispiel für eine Aralkylgruppe ist Benzyl.

[0085] Bedeutet in dieser Beschreibung einer der Substituenten Halogen, so ist darunter ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome zu verstehen. Bevorzugt sind Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor.

40 **[0086]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel ein oder mehrere Enzyme, ausgewählt aus Proteasen, Amylasen, Mannasen, Lipasen, Endolasen, Pectinasen, Cellulasen, Pullinasen, Cutinasen oder Peroxidasen.

[0087] Beispiele für Proteasen sind Blaze Evity 150T, Liquanase® Ultra 2,0 XL, BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect®, OxP und/oder Duraxym®.

50 **[0088]** Beispiele für Amylasen sind Stainzyme Plus Evity 24T, Stainzyme® Plus 12L, Termamyl®, Amylase® LT, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® Ox.

[0089] Ein Beispiel für eine Mannase ist Mannaway 4,0 L.

[0090] Beispiele für Lipasen sind Lipex® 100 L, Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®.

[0091] Ein Beispiel für eine Endolase ist Endolase® 5000L.

55 **[0092]** Beispiele für Pectinasen sind Pectinex 3X L und/oder Pectinex Ultra SPL.

[0093] Beispiele für Cellulasen sind Carezyme 1000 L und/oder Celluclast 1.5 L.

[0094] Der Gewichtsanteil des einen oder der mehreren Enzyme am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,001 bis 4,5 Gew.-% und

außerordentlich bevorzugt von 0,01 bis 3,5 Gew.-%.

[0095] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (Ia) in Form eines Compounds enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (Ia) und eine saure Komponente.

[0096] Bevorzugt handelt es sich bei der sauren Komponente um Polycarboxylate, insbesondere um ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, AMPS, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren. Das Molekulargewicht der Homopolymere und der Copolymere liegt bevorzugt im Bereich von 1000 bis 100 000 g/mol, besonders bevorzugt 2 000 bis 50 000 g/mol. Insbesondere bevorzugt sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 4 000 bis 50 000 g/mol. Bevorzugt sind auch Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie beispielsweise Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol.

[0097] Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan TM CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse TM 175 oder 177 von Alco und Acusol 45 N und Acusol 588G von Dow Chemicals.

[0098] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können weitere Komponenten, wie Elektrolyte, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, Verbindungen zur Erhöhung der Trocknungsleistung des Geschirrs, Verbindungen zur Verhinderung der Bildung von Siebrückständen beim Geschirrspülen, Silikone, Sprengmittel, Farbstoffe und/oder Duftstoffe enthalten.

[0099] Geschirrspülmittel enthaltend Verbindungen Erhöhung der Trocknungsleistung des Geschirrs und zur Verhinderung der Bildung von Siebrückständen beim Geschirrspülen sind beispielsweise aus der EP 3 320 068 B1 bekannt.

[0100] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können sowohl Phosphat enthalten als auch phosphatfrei sein.

[0101] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel phosphatfrei.

[0102] Um eine Bleichwirkung zu erreichen, werden den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln sauerstoffhaltige Bleichmittel, wie Persalze, zugesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und zum Erreichen einer zufriedenstellenden Bleichwirkung, insbesodneer bei tieferen Temperaturen, enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel weiterhin Bleichaktivatoren b) und Sulfonimine als Bleichkatalysatoren f).

[0103] Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren werden den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Form von Granulaten zugesetzt. Dies geschieht zum einen, um die Lagerstabilität dieser Inhaltsstoffe zu erhöhen, zum anderen aber auch, um eine homogene Einarbeitung winziger Mengen an Bleichaktivator und Bleichkatalysator in die Formulierungen zu gewährleisten.

[0104] Bevorzugt sind die Bleichaktivatoren b) und Bleichkatalysatoren f) in der Form Co-Granulaten im erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten.

[0105] Dabei handelt es sich insbesondere um mit Celluloseether beschichtete Co-Granulate enthaltend

i) ein oder mehrere Sulfonimine f),

ii) ein oder mehreren Bleichaktivatoren b), und

iii) Celluloseether als Bindemittel.

[0106] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Sulfonimin f) um ein cyclisches Sulfonimin.

[0107] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Bleichaktivator b) um Tetraacetylenethyldiamin und/oder Decanoyloxybenzoesäure.

[0108] Derartige Co-Granulate sind aus der EP 3 874 949 A1 bekannt.

[0109] Bevorzugt enthält das Co-Granulat als Bindemittel iii) eine Carboxymethylcellulose.

[0110] Bevorzugt ist das Co-Granulat mit Methylcellulose beschichtet.

[0111] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zeigen beim Einsatz eine sehr gute Reinigungsleistung, insbesondere bei der Entfernung von roten und/oder gelben Anschmutzungen auf Haushaltswaren, vor allem auf Plastikteilen.

[0112] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vorliegen, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

[0113] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können auch als flüssige oder gelförmige Formulierungen vorliegen, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Vermischen der einzelnen Bestandteile hergestellt werden können.

[0114] Darüber hinaus lassen sich einzelne Inhaltsstoffe oder Kombinationen von Inhaltsstoffen in Mehrkammerbehälter einbringen, die direkt zum in der Geschirrspülmaschine eingesetzt werden können.

[0115] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können beim Spülen mit der Hand eingesetzt werden, insbesondere jedoch als maschinelle Geschirrspülmittel.

[0116] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können in Verfahren zum Reinigen von Bad- oder Küchenartikeln, wie Töpfen, Schüsseln, Geschirr, Gläsern, oder Babyartikeln eingesetzt werden. Das Verfahren umfasst das Inkontaktbringen der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel mit Wasser und mit dem zu reinigenden Gut, insbesondere mit

Küchen- oder Babyartikeln, und das Einwirken der ausgebildeten wässrigen Reinigungsflüssigkeit auf das zu reinigende Gut.

[0117] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zum Entfernen von roten und/oder gelben Ansammlungen von Haushaltsartikeln, insbesondere von Bad- oder Küchenartikeln. Zu den Haushaltsartikeln zählen solche, die in Privathaushalten vorkommen; aber auch solche, die in Gewerbe und Industrie eingesetzt werden, beispielsweise in Kantinen oder Gaststätten eingesetzte Artikel.

[0118] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel werden bevorzugt zum Entfernen von roten und/oder gelben Ansammlungen in industriellen Prozessen eingesetzt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um die Reinigung von Kunststoffflaschen, insbesondere von Polyethylenterephthalatflaschen, für die Rezyklierung.

[0119] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie darauf einzuschränken. Die Zusammensetzung der verwendeten Geschirrspülmittel wird in der folgenden Tabelle gezeigt.

	Formulierung 1	Formulierung 2
	g/Spülgang	g/Spülgang
Natriumcitrat	7,2	7,2
Natriumcarbonat	5,0	5,0
Natriumpercarbonat	3,0	3,0
Peractive® AC white ¹⁾	1,0	1,0
Pluriol® E 1500 ²⁾	0,6	0,6
Pluriol® E 6000 ³⁾	0,4	0,4
Sokalan® PA25 Cl ⁴⁾	1,0	1,0
Lutensol® TO 7 ⁵⁾	0,2	0,2
Protease Blaze Evity 150T	0,3	0,3
Amylase Stainzyme Plus Evity 24T	0,1	0,1
WeylClean® SKS-6 WB ⁶⁾	1,0	1,0
WeylClean® CC 30 ⁷⁾	-	0,3
¹⁾ TAED Bleichaktivator, WeylChem Wiesbaden, Wiesbaden ²⁾ Polyethylenglykolyol, MW 1500 g/mol, BASF, Ludwigshafen ³⁾ Polyethylenglykolyol, MW 6000 g/mol, BASF, Ludwigshafen ⁴⁾ Polyacrylsäure, MW 4000 g/mol, BASF, Ludwigshafen ⁵⁾ nichtionisches Tensid, ethoxylierter iso-C13-Alkohol, BASF, Ludwigshafen ⁶⁾ Builder, Natrium-Schichtdisilikat ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), WeylChem Wiesbaden, Wiesbaden ⁷⁾ Bleichkatalysator, 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid, WeylChem Wiesbaden, Wiesbaden		

Durchführung der Tests

[0120] Zu Beginn wurden die im Test eingesetzten Kunststoffteile in eine haushaltsübliche Geschirrspülmaschine eingeräumt. Um die Eingangswasserhärte in der Maschine konstant und reproduzierbar einzustellen, wurde der werkseitig in der Maschine installierte Ionenaustauscher außer Funktion gesetzt und das auf eine definierte Gesamtwasserhärte eingestellte Wasser über einen externen Tank zugeführt.

[0121] Dann erfolgte zunächst eine Vorreinigung der Kunststoffteile. Für die Verfärbung wurde zu Beginn jedes Spülgangs 50 g Färbungsschmutz im oberen Korb eingesetzt. Der Test wurde bei 45 °C durchgeführt. Zwischen jedem Spülgang wurde die Maschine für 45 Minuten zur vollständigen Abkühlung geöffnet.

[0122] Bei der Entfärbung wurden zu jedem Spülgang 50 g Ballastschmutz im oberen Korb eingesetzt. Der Test wurde bei 45 °C durchgeführt. Zwischen jedem Spülgang wurde die Maschine für 45 Minuten zur vollständigen Abkühlung geöffnet. Nach jeweils 1, 3 und 5 Spülzyklen erfolgte eine visuelle Beurteilung der Beladungsteile auf Entfärbungen nach einer 4-Punkte Skala. Zusätzlich wurde die Farbverschiebung (dE) des Schneidebrettes mittels Mach 5+ gemessen.

[0123] Die einzelnen Spülgänge wurden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

EP 4 455 255 A1

5	Vorreinigen	Maschinentyp:	Miele GSL 2
		Spülprogramm:	45 °C, 8 min
		Spülzyklen:	3
		Wasserhärte:	21 °dH
		Produkt:	IEC-D
		Produktdosierung:	20 g/Spülgang in Dosierkammer

10	Testmethode	Einfärbung von Kunststoffteilen
----	-------------	---------------------------------

15	Testbedingungen	Maschinentyp:	Miele GSL 2
		Spülprogramm:	45 °C, 8 min
		Spülzyklen:	5
		Wasserhärte:	21 °dH

20	Beladungsschmutz:	• 50 g Senf
		• 50 g Ketchup
		• 1 g Kurkuma
		• 1 g Sonnenblumenöl

25	Maschinenbeladung	• 5 Dosen A/B (PP)
		• 5 Schneidebretter A/B (PE)
		• 5 Trichter A/B (PP)
		• 5 Babysauger A/B (PP/Silikon)
		• 5 Babysauger Deckel A/B (PP)

30	Testmethode	Red Plastic Bleaching Test	
		Maschinentyp:	Miele GSL 2
		Spülprogramm:	45 °C, 8 min
		Spülzyklen:	5
		Wasserhärte:	21 °dH

Testbedingungen

45 [0124]

50	Produkte:	Formulierung 1
		Formulierung II
	Produktdosierung:	20 g/Spülgang in Dosierkammer
	Beladungsschmutz:	50 g/Spülgang, tiefgefroren
		(Zusammensetzung in Anlehnung an die IKW Arbeitskreis-Methode Nr. 3 vom 27.06.1997)

Maschinenbeladung

55 [0125]

- 2 Dosen A/B (PP)

EP 4 455 255 A1

- 2 Schneidebretter A/B (PE)
- 2 Trichter A/B (PP)
- 2 Babysauger A/B (PP/Silikon)
- 2 Babysauger Deckel A/B (PP)

5

Auswertung der Ergebnisse

[0126] Visuelle Bewertung nach 1, 3 und 5 Zyklen; Vier-Punkte-Skala

10

- Note 0: kein Unterschied (zum eingefärbten Ausgangswert)
- Note 1: geringfügiger Unterschied
- Note 2: deutlicher Unterschied
- Note 3: sehr deutlicher Unterschied

15

Messung der L*a*b* Werte mittels Mach5+ des Schneidebrettes

Visuelle Auswertung

20

[0127] Je größer der in den Tabellen angegebene Punktwert ist, umso besser ist die Reinigungsleistung des Spülmittels.

Beispiel 1: Entfärbetest unter Verwendung von Formulierung 1

25

[0128] Die Ergebnisse der visuellen Beurteilung nach Durchführung von fünf Spülzyklen finden sich in der nachstehenden Tabelle.

30

35

Maschinenbeladung		Ergebnis der visuellen Auswertung
Material	Typ	
Kunststoff (PP)	Dose, transparent	2,0
Kunststoff (PE)	Schneidebrett, weiß	2,0
Kunststoff (PP)	Trichter, weiß	1,0
Kunststoff (PP/Silikon)	Babysauger	1,5
Kunststoff (PP)	Babysauger Deckel	2,0

Beispiel 2: Entfärbetest unter Verwendung von Formulierung 2

40

[0129] Die Ergebnisse der visuellen Beurteilung nach Durchführung von fünf Spülzyklen finden sich in der nachstehenden Tabelle.

45

50

Maschinenbeladung		Ergebnis der visuellen Auswertung
Material	Typ	
Kunststoff (PP)	Dose, transparent	2,0
Kunststoff (PE)	Schneidebrett, weiß	2,5
Kunststoff (PP)	Trichter, weiß	2,0
Kunststoff (PP/Silikon)	Babysauger	1,5
Kunststoff (PP)	Babysauger Deckel	2,0

55

Beispiel 3: Messung der Farbverschiebung dE der Schneidebretter mittels Mach5+

[0130] Die Ergebnisse nach Behandlung mit Formulierung 1 finden sich in der nachstehenden Tabelle.

EP 4 455 255 A1

Ausgangszustand			Entfärbung nach 5 Zyklen			dL	da	db
L1	a1	b1	L2	a2	b2	L2-L1	a2-a1	b2-b1
85,21	1,99	6,86	85,10	3,17	7,44	-0,11	1,18	0,58
85,74	1,86	5,76	86,25	1,3	5,20	0,51	-0,56	-0,56
85,35	1,88	6,60	86,07	1,36	5,26	0,72	-0,52	-1,34
85,35	1,88	6,60	86,04	1,58	5,63	0,69	-0,30	-0,97
Mittelwert						0,45	-0,05	-0,57
dE (Mittelwert)						0,73		

[0131] Die Ergebnisse nach Behandlung mit Formulierung 2 finden sich in der nachstehenden Tabelle.

Ausgangszustand			Entfärbung nach 5 Zyklen			dL	da	db
L1	a1	b1	L2	a2	b2	L2-L1	a2-a1	b2-b1
85,24	2,37	6,89	86,00	1,77	5,75	0,76	-0,60	-1,14
85,20	2,33	6,68	86,11	1,5	5,19	0,91	-0,83	-1,49
85,42	1,64	6,61	86,05	1,26	5,36	0,63	-0,38	-1,25
85,20	2,33	6,68	85,92	1,81	5,53	0,72	-0,52	-1,15
Mittelwert						0,75	-0,58	-1,26
dE (Mittelwert)						1,58		

[0132] Je niedriger die Zahl ist, desto weniger stark ist die Farbänderung.

Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel enthaltend die Komponenten

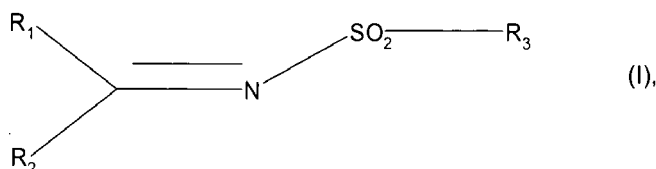
- a) 10-90 Gew.-% mindestens eines Builders
- b) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines Bleichaktivators
- c) 0,1-20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids
- d) 5-40 Gew.-% mindestens eines sauerstoffhaltigen Bleichmittels
- e) 0,1-80 Gew.-% mindestens eines pH-Regulators, und
- f) 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Sulfonimins als Bleichkatalysator, mit der Maßgabe, dass das Geschirrspülmittel kein anionisches Tensid enthält und dass sich die Prozentangaben auf die Gesamtmenge des Geschirrspülmittels beziehen.

2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Builder ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus kristallinem Natriumschichtsilikat und/oder polymerer Polycarbonsäure, insbesondere einen Compound enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat und polymere Polycarbonsäure enthält, und ganz besonders bevorzugt kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat / Homopolymer-Compound auf Basis Acrylsäure oder neben dem kristallinen Natriumschichtsilikat zusätzlich Builder ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure oder dessen Salzen, Iminodibereinsteinsäure IDS, Natrium Gluconat, Natriumpolyphosphat und/ oder Natriumcitrat enthält.

3. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichaktivator b) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus acylierten Alkylendiaminen, insbesondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierten Glykolurilen, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierten Triazinderivaten, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierten Phenylsulfonaten, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroxybenzolsulfonat (NOBS, ISONOBS oder LOBS) oder deren Amido-

derivaten, insbesondere NACAOBS, acylierten Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure (NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA).

4. Geschirrspülmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichaktivator ausgewählt wird aus der Gruppe der acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED).
5. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid c) ausgewählt wird aus der Gruppe der alkoxylierten Fettalkohole mit zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen und/oder der alkoxylierten Fettsäuren mit zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen, insbesondere aus der Gruppe der ethoxylierten Fettalkohole mit zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen und/oder der ethoxylierten Fettsäuren mit zehn bis zwanzig Kohlenstoffatomen.
6. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sauerstoffhaltige Bleichmittel d) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und/oder Natriumpercarbonat.
7. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Regulator e) ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonaten, Kaliumhydroxiden, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, Natriumacetat, Disilikaten und/oder Aminosäuren.
8. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichkatalysator f) ein Sulfonylamin der Formel I ist



worin R_1 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, oder Heterocyclyl ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweisen, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist,

R_2 Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Nitro, Cyano, Halogen, Carboxyl, Carbonsäureester oder Carbonsäureamid ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Hydroxy, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano oder Halogen aufweisen oder worin die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heterocyclyl mit einem Rest der Formel $-R_1C=N-SO_2-R_3$ substituiert sind oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist,

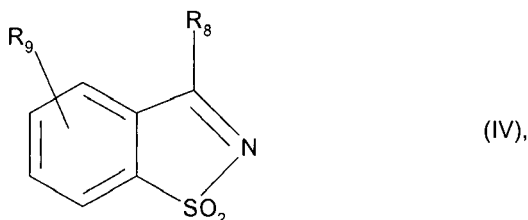
R_3 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Heterocyclyl, Nitro, Cyano oder Halogen ist, wobei die Reste Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heterocyclyl unsubstituiert sind oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweisen, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, oder worin

R_1 und R_2 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, mit dem sie verbunden sind, ein cycloaliphatisches, heterocyclisches oder carbocyclisch-aromatisches Ringsystem bilden, das unsubstituiert ist oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweist, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist, oder worin

R_2 und R_3 zusammen mit der Gruppe $-C=N-SO_2-$, über welche sie miteinander verbunden sind, ein heterocyclisches Ringsystem bilden, das unsubstituiert ist oder ein bis drei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe

Alkyl, Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, Amino, Carboxyl, Carbonsäureester, Carbonsäureamid, Sulfonyl, Cyano, Hydroxy oder Halogen aufweist, oder worin eine Alkylgruppe durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Sauerstoffatome oder durch ein oder mehrere nicht direkt zueinander benachbarte Ketogruppen unterbrochen ist.

9. Geschirrspülmittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichkatalysator f) ein Sulfonimin der Formel IV ist



worin R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl sind, insbesondere 3-Methyl-1,2-benzisothiazol-1,1-dioxid.

10. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel ein oder mehrere Enzyme ausgewählt aus der Gruppe der Proteasen, Amylasen, Mannasen, Lipasen, Endolasen, Pectinasen, Cellulasen, Pullinasen, Cutinasen und/oder Peroxidasen enthält.
11. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel als weitere Komponenten Elektrolyte, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, Verbindungen zur Erhöhung der Trocknungsleistung des Geschirrs, Verbindungen zur Verhinderung der Bildung von Siebrückständen beim Geschirrspülen, Silikone, Sprengmittel, Farbstoffe und/oder Duftstoffe enthält.
12. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bleichaktivatoren b) und/oder Bleichkatalysatoren f) dem Geschirrspülmittel in Form von Granulaten zugesetzt sind, insbesondere dass die Bleichaktivatoren b) und Bleichkatalysatoren f) in der Form Co-Granulaten im Geschirrspülmittel enthalten sind.
13. Geschirrspülmittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Co-Granulate mit Celluloseether, insbesondere mit Methylcellulose, beschichtete Co-Granulate sind, die
- i) ein oder mehrere Sulfonimine f), insbesondere ein cyclisches Sulfonimin,
 - ii) ein oder mehreren Bleichaktivatoren b), insbesondere Tetraacetylenethyldiamin und/oder Decanoyloxybenzoesäure, und
 - iii) Celluloseether, insbesondere Carboxymethylcellulose, als Bindemittel enthalten.
14. Verwendung der Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Entfernen von roten und/oder gelben Verschmutzungen von Bad- oder Küchenartikeln oder in industriellen Prozessen.
15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem industriellen Prozess um die Reinigung von Kunststoffflaschen, insbesondere von Polyethylenterephthalatflaschen, für die Rezyklierung handelt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 00 0041

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	EP 1 373 450 B1 (BASF SE [DE]; RECKITT BENCKISER NV [NL]) 13. Mai 2009 (2009-05-13)	1-7,10, 11,14,15	INV. C11D3/39 C11D1/72
Y	* Tabelle 2, Absätze [0053]-[0058], [0062], [0063], [0067]-[0072], [0078], [0079] *	1-15	C11D1/74 C11D3/00 C11D3/10 C11D3/12 C11D3/37
Y	EP 0 446 982 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 18. September 1991 (1991-09-18) * S. 3, Zeile 21 bis S. 5, Zeile 10 *	1-11,14, 15	
Y	EP 0 453 003 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 23. Oktober 1991 (1991-10-23) * S. 3, Zeile 19 bis S. 5, Zeile 7 *	1-11,14, 15	
Y,D	US 2018/187130 A1 (BARRELEIRO PAULA [DE] ET AL) 5. Juli 2018 (2018-07-05) * Absätze [0013]-[0019], [0021]-[0028], [0062]-[0066], [0068], [0079], [0124]-[0130], [0134], [0139] *	3,7-13	
Y,D	US 2021/277333 A1 (MORSCHHÄUSER ROMAN [DE] ET AL) 9. September 2021 (2021-09-09) * Absätze [0074]-[0081], [0088], Ansprüche 1 bis 6 *	7-9,12, 13	
Y	EP 3 406 698 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. November 2018 (2018-11-28) * Anspruch 1, Absätze [0016], [0026], [0028], [0031], [0033] *	3,7-11	
X	EP 3 619 288 B1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 21. Oktober 2020 (2020-10-21)	1-7,10, 11	
Y	* Tabelle 1, Absätze [0061]-[0064] *	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. September 2024	Prüfer Engelskirchen, 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 : nichtschriftliche 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 24 00 0041

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

17-09-2024

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1373450 B1	13-05-2009	AT E431392 T1	15-05-2009
		CA 2436359 A1	22-08-2002
		DE 10104470 A1	08-08-2002
		EP 1373450 A1	02-01-2004
		ES 2325682 T3	14-09-2009
		JP 4141256 B2	27-08-2008
		JP 2004523622 A	05-08-2004
		KR 20030074765 A	19-09-2003
		US 2004072716 A1	15-04-2004
EP 0446982 A2	18-09-1991	WO 02064720 A1	22-08-2002
		-----	-----
		AU 635620 B2	25-03-1993
		BR 9101037 A	05-11-1991
		CA 2038209 A1	17-09-1991
		DE 69104751 T2	02-03-1995
		EP 0446982 A2	18-09-1991
		ES 2062662 T3	16-12-1994
		JP H08920 B2	10-01-1996
		JP H0770597 A	14-03-1995
		KR 910016911 A	05-11-1991
		MY 105345 A	30-09-1994
		NO 177432 B	06-06-1995
EP 0453003 A2	23-10-1991	US 5047163 A	10-09-1991
		ZA 911938 B	25-11-1992
		-----	-----
		AU 636724 B2	06-05-1993
		BR 9101036 A	05-11-1991
		CA 2037800 A1	17-09-1991
		DE 69104405 T2	09-02-1995
		EP 0453003 A2	23-10-1991
		ES 2061156 T3	01-12-1994
		IN 171767 B	02-01-1993
		JP H0749597 B2	31-05-1995
		JP H04227697 A	17-08-1992
US 2018187130 A1	05-07-2018	KR 910016910 A	05-11-1991
		MY 105354 A	30-09-1994
		NO 177431 B	06-06-1995
		TW 277072 B	01-06-1996
		US 5041232 A	20-08-1991
		US 5463115 A	31-10-1995
		ZA 911936 B	25-11-1992
		-----	-----
		BR 102017028192 A2	21-11-2018
		CA 2986861 A1	30-06-2018
		DE 102016015660 A1	05-07-2018
		EP 3345989 A1	11-07-2018

EPO FORM P0461

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

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 24 00 0041

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

17-09-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
			US 2018187130 A1	05-07-2018

15	US 2021277333 A1	09-09-2021	DE 102020001458 A1	09-09-2021
			EP 3874949 A1	08-09-2021
			US 2021277333 A1	09-09-2021

	EP 3406698 A1	28-11-2018	DE 102017208585 A1	22-11-2018
			EP 3406698 A1	28-11-2018

20	EP 3619288 B1	21-10-2020	BR 112019022999 A2	19-05-2020
			CN 110603312 A	20-12-2019
			EP 3619288 A1	11-03-2020
			WO 2018202383 A1	08-11-2018
			ZA 201906400 B	24-02-2021
25			-----	
30				
35				
40				
45				
50				

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

- GB 2389856 A [0004]
- WO 2022069468 A1 [0005]
- US 20210277333 A1 [0006]
- EP 3345989 A1 [0007]
- EP 0164514 A1 [0015] [0019]
- WO 9108171 A1 [0017]
- JP 4238809 A [0017]
- JP 4260610 A [0017]
- WO 2007101622 A1 [0024]
- WO 9316110 A1 [0028]
- WO 9218542 A1 [0028]
- EP 0232202 A2 [0028]
- DE 4221381 [0030]
- DE 4300772 [0030]
- DE 4303320 A1 [0030]
- DE 4417734 A1 [0030]
- DE 4443177 A [0039]
- EP 3320068 B1 [0099]
- EP 3874949 A1 [0108]