

(19)



(11)

EP 3 498 810 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.2019 Patentblatt 2019/25

(51) Int Cl.:
C11D 1/12 (2006.01) **C11D 1/28 (2006.01)**
C11D 3/386 (2006.01) **C11D 11/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18206521.9**

(22) Anmeldetag: **15.11.2018**

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

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

(72) Erfinder:
• **Vockenroth, Inga Kerstin**
40227 Düsseldorf (DE)
• **Dahlmann, Doris**
40589 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **18.12.2017 DE 102017223121**

(54) **MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT VERBESSERTER KLARSPÜL- UND REINIGUNGSLEISTUNG, VERFAHREN UNTER EINSATZ DIESES MITTELS SOWIE VERWENDUNG DES MITTELS**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend wenigstens ein Tensid und wenigstens eine Protease, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Tensid um ein anionisches Tensid aus der Gruppe der sulfatierten oder sulfonierten Triglyceride handelt. Weiterhin ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem dieses Geschirrspülmittel eingesetzt wird, Gegenstand der Erfindung. Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem sulfatierten oder sulfonierten Triglycerid als enzymverstärkendes Mittel und/oder zur Verbesserung der Klarspüleleistung, bevorzugt in diesen maschinellen Geschirrspülmitteln und/oder in diesen maschinellen Geschirrspülverfahren.

EP 3 498 810 A1

Beschreibung

[0001] "Maschinelles Geschirrspülmittel mit verbesserter Klarspül- und Reinigungsleistung, Verfahren unter Einsatz dieses Mittels sowie Verwendung des Mittels"

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel, das eine verbesserte Reinigungsleistung und Klarspüleistung zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

[0003] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Derartige Flecken- und Schlierenbildung ist prinzipiell auf Oberflächen aller Art (Porzellan, Glas, Kunststoff, Edelstahl) beobachtbar. Dieses Geschirr wird vom Verbraucher - oftmals per Hand - nachbehandelt, was wenig anwenderfreundlich ist. Deshalb besteht ein Bedarf an maschinellen Geschirrspülmitteln, die die Bildung von sogenannten spotting- und/oder filming- Flecken und/oder Belägen mindern.

[0004] Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in Geschirrspülrezepturen Klarspülreagenzien verwendet. Durch eine durch diese Agenzien vermittelte Filmbildung auf dem Geschirr soll das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut ablaufen, so dass die Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind. Obwohl die Verwendung derartiger Klarspüler im Stand der Technik bekannt ist, besteht weiterhin Bedarf an Geschirrspülmitteln, die eine verbesserte Klarspüleistung zeigen.

[0005] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungsleistung als auch in Bezug auf seine Klarspülergebnisse eine verbesserte Leistung gegenüber herkömmlichen Reinigungsmitteln zeigt.

[0006] Enzyme besitzen in automatischen Geschirrspülmitteln die wichtige Funktion, Speisereste enzymatisch zu entfernen. Sie ermöglichen in vielen Fällen, dass das automatische Geschirrspülen auch bei niedrigen Temperaturen sauberes Geschirr hervorbringt. Die am meisten in Geschirrspülmitteln eingesetzten Enzyme sind vom Typ der Proteasen. Oftmals stellt sich heraus, dass die Reinigungsleistung der Enzyme durch Anwesenheit weiterer Substanzen gesteigert werden kann.

[0007] Es wurde überraschend festgestellt, dass der Einsatz von sulfatierten oder sulfonierten Triglyceriden sowohl zu einer Steigerung der Reinigungsleistung an hartnäckigen enzymesensitiven Anschmutzungen als auch zu einer Steigerung der Klarspüleistung führt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Protease konnten eine verbesserte Reinigungsleistung und eine verbesserte Klarspüleistung gegenüber herkömmlichen Geschirrspülmitteln beobachtet werden.

[0008] Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird daher gelöst durch ein phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend wenigstens ein Tensid und wenigstens eine Protease, wobei es sich bei dem Tensid um ein anionisches Tensid aus der Gruppe der sulfatierten oder sulfonierten Triglyceride handelt.

[0009] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend wenigstens ein Tensid und wenigstens eine Protease, wobei es sich bei dem Tensid um ein anionisches Tensid aus der Gruppe der sulfatierten oder sulfonierten Triglyceride handelt.

[0010] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren zur Reinigung von Geschirr, wobei ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel Einsatz kommt.

[0011] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem sulfatierten oder sulfonierten Triglycerid als enzymverstärkendes Mittel und/oder zur Verbesserung der Klarspüleistung, bevorzugt in erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln und/oder in erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahren.

[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 Tensid" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Tensid, d.h. dass eine Art von Tensid oder eine Mischung mehrerer verschiedener Tenside 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 betreffende Mischung.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0016] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0017] Das Mittel ist phosphatfrei; dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel 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.

[0018] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält wenigstens eine Protease. Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von Bacillus-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0019] Beispiele für die in Wasch- und Geschirrspülmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus Bacillus lentus, insbesondere aus Bacillus lentus DSM 5483, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

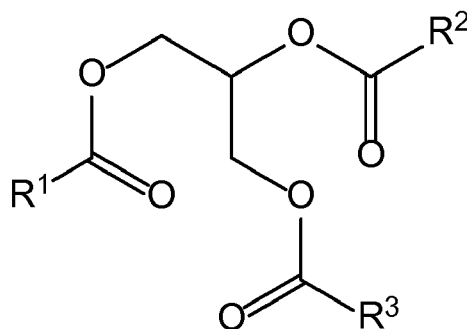
[0020] Bevorzugt werden insbesondere solche Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 5 Gew.-% Protease-Zubereitungen enthalten.

[0021] Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält weiterhin wenigstens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der sulfatierten oder sulfonierten Triglyceride. Triglyceride werden auch als Triacylglycerole bezeichnet und sind Verbindungen des dreiwertigen Alkohols Glycerol (Propan-1,2,3-triol), bei der die drei OH-Gruppen des Moleküls mit Carbonsäuren verestert sind. Zu den Triglyceriden gehören tierische und pflanzliche Fette und Öle. Diese enthalten für gewöhnlich mehrere verschiedene Fettsäurereste im Molekül.

[0022] Das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid enthält bevorzugt gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffketten mit einer Kettenlänge von 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 11 bis 21 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 13 bis 19 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens eine der Ketten sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0023] Die Sulfat- oder Sulfonat-Substitution kann insbesondere an bestimmten in den Triglyceriden zuvor vorhandenen Funktionalitäten, wie beispielsweise Doppelbindungen oder Hydroxygruppen, eingeführt worden sein. Aus diesem Grund können diese Substitutionen an unterschiedlichen Stellen der Kohlenwasserstoffketten der Triglyceride auftreten.

[0024] Das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid besitzt die allgemeine Formel



mit R¹, R², R³ welche unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffkette mit einer Kettenlänge von 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 11 bis 21 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 13 bis 19 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei mindestens eine der Ketten sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0025] R¹, R² und R³ können unterschiedlich sein. Zwei oder drei der Gruppen R¹, R² und R³ können identisch sein. Bevorzugt sind zwei der Gruppen identisch. Besonders bevorzugt sind die Gruppen R¹, R² und R³ identisch.

[0026] Es handelt sich dabei um die Kohlenwasserstoffketten von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten sowie substituierten oder unsubstituierten Carbonsäuren, wobei die Carbonsäuren eine Gesamtkettenlänge von 4 bis 26 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 14 bis 20 Kohlenstoffatomen besitzen. Die Kohlenwasserstoffketten können einfach- oder mehrfach ungesättigt sein, das heißt, sie können sowohl eine als auch mehrere Doppelbindungen besitzen. Dabei sind sowohl die cis- als auch die trans-Konfiguration der Doppelbindungen möglich. Bevorzugt enthält das Triglycerid mindestens eine Kohlenwasserstoffkette mit mindestens einer Doppelbindung. Besonders bevorzugt enthält das Triglycerid mindestens zwei Kohlenwasserstoffketten mit jeweils mindestens einer Doppelbindung. Ganz besonders bevorzugt enthält das Triglycerid drei Kohlenwasserstoffketten mit jeweils mindestens einer Doppelbindung. Die Kohlenwasserstoffketten des Triglycerids können linear oder verzweigt sein. Verzweigte Kohlenwasserstoffketten können einfach oder mehrfach verzweigt sein, weiterhin können die Verzweigungen an verschiedenen Positionen der Kette auftreten. Bevorzugt handelt es sich um lineare Kohlenwasserstoffketten. Die Kohlenwasserstoffketten können neben der Sulfonierung oder Sulfatierung eine oder mehrere weitere Substitutionen aufweisen. Dabei kann es sich beispielsweise um Keto- oder Hydroxy-Substitutionen handeln. Bevorzugt weist mindestens eine der Ketten keine weitere Substitution auf. Besonders bevorzugt weist keine der Ketten eine weitere Substitution auf.

[0027] Die Kohlenwasserstoffketten können eine Kettenlänge von 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 11 bis 21 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von 13 bis 19 Kohlenstoffatomen aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffketten mit 17 Kohlenstoffatomen bzw. die korrespondierenden Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid mindestens einen einfach ungesättigten linearen Fettsäurerest mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt enthält das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid mindestens zwei einfach ungesättigte lineare Fettsäurereste mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt enthält das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid drei einfach ungesättigte lineare Fettsäurereste mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens einer dieser Fettsäurereste sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0029] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid zwei einfach ungesättigte lineare Fettsäurereste mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen, wobei es sich bei dem dritten Fettsäurerest um einen gesättigten oder zweifach ungesättigten linearen Fettsäurerest mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen handelt, wobei mindestens einer dieser Fettsäurereste sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0030] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid zwei Ricinolsäuregruppen, wobei der dritte Fettsäurerest ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Reste der Linolsäure, der Ölsäure und der Stearinsäure, wobei mindestens einer dieser Fettsäurereste des Triglycerids sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0031] Das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid enthält bevorzugt mindestens eine Ricinolsäure-Gruppe, besonders bevorzugt enthält sie mindestens zwei Ricinolsäure-Gruppen, ganz besonders bevorzugt enthält sie drei Ricinolsäure-Gruppen, wobei mindestens eine Ricinolsäure-Gruppe sulfatiert oder sulfoniert ist.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Triglycerid durchschnittlich 1 bis 6 Sulfat- oder Sulfonatgruppen pro Molekül, besonders bevorzugt ist eine durchschnittliche Anzahl von 1 bis 3 Sulfat- oder Sulfonatgruppen pro Triglyceridmolekül, ganz besonders bevorzugt ist eine durchschnittliche Anzahl von 1 bis 2 Sulfat- oder Sulfonatgruppen pro Triglyceridmolekül.

[0033] Türkischrotöl, umfassend ein Gemisch aus Rizinusöl und sulfatiertem und/oder sulfoniertem Rizinusöl, ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten. Besonders bevorzugt ist Türkischrotöl in einer Menge von 0,3 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,7 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel 1 Gew.-% des sulfatierten oder sulfonierten Triglycerids, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0036] Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel wenigstens ein weiteres Tensid, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, besonders bevorzugt aus der Grup-

pe der nichtionischen Tenside.

[0037] Als anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten Tenside dieser Arten eingesetzt werden.

[0038] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0039] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0040] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

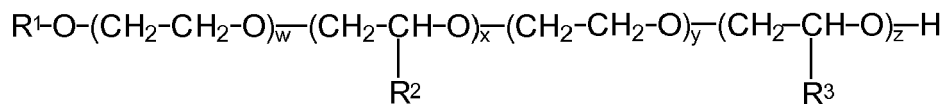
[0041] In verschiedenen Ausführungsformen können auch Aminalkoxylate oder Sorbitanester in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

[0042] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0043] Eine Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0044] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich durch gute Schaumkontrolle aus.

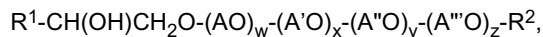
[0045] Besonders bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0046] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0047] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0048] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen

tischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0049] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0050] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-(PO)_i-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0051] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0052] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0053] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0054] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0055] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

[0056] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0057] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

[0058] Die hierin beschriebenen Mittel, die bevorzugt mindestens ein nichtionisches Tensid, besonders bevorzugt ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, umfassen, enthalten das Tensid in verschiedenen Ausführungsformen in einer Menge bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels von mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2,5 Gew.-%.

[0059] Als weitere 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 Ammoniumsowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor.

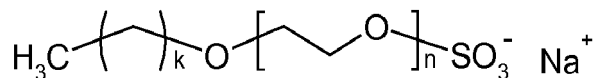
[0060] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0061] Die Geschirrspülmittel können daher in verschiedenen Ausführungsformen mindestens ein Tensid der Formel $R^4-O-(AO)_n-SO_3^-X^+$ enthalten.

[0062] 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 Fettalkoholrest. 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.

[0063] 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.

[0064] Besonders bevorzugte anionische Tenside werden ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel

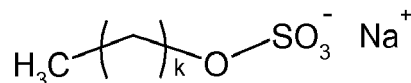


mit $k = 11$ bis 19, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind $Na-C_{12-14}$ Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13, n = 2$).

[0065] Die Mittel können ferner zusätzlich oder alternativ mindestens ein Tensid der Formel $R^5-A-SO_3^- Y^+$ enthalten.

[0066] 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.

[0067] 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 ($k = 11-13$).

[0068] 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.

[0069] In den erfindungsgemäßen Mitteln, beträgt der Gehalt an weiteren anionischen Tensiden vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Geschirrspülmittel, welche keine weiteren anionischen Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt. Kein weiteres Tensid bedeutet, dass weniger als weitere 0,5 Gew.-% des genannten Tensids, bevorzugt weniger als weitere 0,2 Gew.-% des genannten

Tensids, enthalten sind, besonders bevorzugt wurde kein weiteres Tensid dieser Gruppe zugesetzt.

[0070] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10} - C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0071] Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^+X^-$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-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] In Geschirrspülmitteln beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

[0073] In verschiedenen Ausführungsformen können auch Silikontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, welche abhängig von ihrem Aufbau verschiedenen Klassen an Tensiden zuzuordnen sind.

[0074] In verschiedenen Ausführungsformen können auch amphiphile carboxyalkylierte Polyamine in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

[0075] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt wenigstens einen Gerüststoff. Als Gerüststoffe, die in dem Geschirrspülmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Phosphonate, organische (Co)builder, wie beispielsweise Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren, sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0076] Es können beispielsweise kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45} \cdot xH_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot xH_2O$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β - $Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $Na_2Si_2O_5$) bevorzugt.

[0077] Die Geschirrspülmittel enthalten in verschiedenen Ausführungsformen einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ von 0,1 bis 45 Gew.-%, 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.

[0078] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

[0079] 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 Geschirrspülmittels, enthalten sein. In anderen Ausführungsformen sind die Mittel frei von diesen Silikaten.

[0080] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetallsilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln, werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen

Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0081] 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 Geschirrspülmittels eingesetzt werden.

[0082] Die Geschirrspülmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere 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 Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

[0083] Als organische (Co)builder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie die bereits oben als Gerüststoffe genannten Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0084] 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 mildereren pH-Wertes der Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0085] Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleleistung hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und das der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 22 Gew.-% beträgt.

[0086] Eine weitere bedeutende Klasse der phosphatfreien Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze dar. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure (EDDS) oder ihre Salze. Ganz besonders bevorzugt ist GLDA bzw. dessen Salze. Der Gehalt an diesen Aminocarbonsäuren bzw. ihren Salzen, insbesondere GLDA-Natriumsalz, kann beispielsweise zwischen 0,1 und 25 Gew.-% bevorzugt zwischen 5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-% betragen. Aminocarbonsäuren und ihre Salze können beispielsweise zusammen mit den vorgenannten Gerüststoffen eingesetzt werden, insbesondere zusammen mit Citrat und den vorgenannten Phosphonaten.

[0087] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt wenigstens einen Gerüststoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Silikate, Aluminiumsilikate, Carbonate, Phosphonate, organische Di- und Polycarbonsäuren bzw. deren Salze sowie Mischungen davon.

[0088] Das erfindungsgemäße Mittel enthält bevorzugt mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe umfassend weitere Gerüststoffe, weitere Enzyme, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Polymere, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Bitterstoffe, antimikrobielle Wirkstoffe und Desintegrationshilfsmittel.

[0089] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können ferner ein Sulfopolymer als weiteren Gerüststoff enthalten. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%. Das Sulfopolymer wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, wobei die wässrigen Lösungen typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 40 Gew.-% Sulfopolymere enthalten.

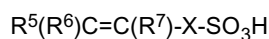
[0090] Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0091] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel

$R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

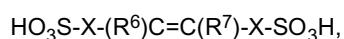
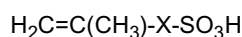
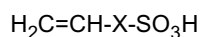
[0092] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0093] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

[0094] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ und $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

[0095] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0096] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0097] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0098] Die Molmasse der bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 $g\text{mol}^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $g\text{mol}^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $g\text{mol}^{-1}$ aufweisen.

[0099] In verschiedenen Ausführungsformen können in den Mitteln der Erfindung weitere Polymere eingesetzt werden. Zur Gruppe der geeigneten Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in maschinellen Geschirrspülmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar. Bei den vorstehend beschriebenen Sulfo(co)polymeren handelt es sich beispielsweise um anionische Polymere.

[0100] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0101] Bevorzugte einsetzbare Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0102] Weitere einsetzbare Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammonium-chlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0103] "Kationische Polymere" sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebene Polymere.

[0104] Die vorstehend für die beschriebenen Tenside und Gerüststoffe angegebenen Mengen beziehen sich üblicherweise auf die Mengen, die eingesetzt werden, wenn das jeweilige Tensid oder der jeweilige Gerüststoff allein eingesetzt wird, sofern nicht explizit anders angegeben. Es ist daher selbstverständlich, dass beim Einsatz mehrerer Tenside oder Gerüststoffe, die Mengenangaben entsprechend anzupassen sind.

[0105] Die Mittel der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens eine Protease, können aber auch weitere Enzyme aufweisen. Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Mittel weitere Enzyme auf. Das eingesetzte Enzyme oder die eingesetzten Enzyme können in einer oder mehreren Enzymzubereitungen oder Enzymzusammensetzungen vorliegen. Weitere geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, weitere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, β -Glucanasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Die Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0106] Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Geschirrspülmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0107] Einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

[0108] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Unter den letzteren sind insbesondere die Licheninasen zu nennen.

[0109] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0110] Ein Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Geschirrspülmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0111] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern

vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0112] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0113] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0114] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0115] Bevorzugt werden insbesondere solche Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0116] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoïd und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0117] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0118] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als weiteren Bestandteil ein Bleichmittel enthalten, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure, Phthalimidopersäure 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, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel. Als Bleichmittel werden die Percarbonate und hier insbesondere Natriumpercarbonat besonders bevorzugt.

[0119] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 1 und 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 15 Gew.-%.

[0120] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren 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 Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykollurile, insbesondere Tetraacetyl-glykolluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI),

acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Als Bleichaktivator wird TAED, insbesondere in Kombination mit einem Percarbonat-Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ganz besonders bevorzugt.

[0121] 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.

[0122] Zusätzlich oder alternativ zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise mindestens einen Bleichkatalysator. Bei diesen Stoffen 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.

[0123] 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 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0124] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0125] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co, werden 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.

[0126] Generell kann der pH-Wert des Geschirrspülmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 10,5, vorzugsweise 5,5 bis 9,5, besonders bevorzugt größer 7, ganz besonders bevorzugt größer 7,5 und insbesondere größer 8, 5. Üblicherweise weist ein Geschirrspülmittel-Formkörper, beispielsweise eine Tablette, dabei einen pH-Wert größer als 10 auf, und die Spülflotte erhält in einer bevorzugten Ausführungsform bei Anwendung des Geschirrspülmittels einen pH-Wert zwischen 9 und 10, beispielsweise 9,5.

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

[0127] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

[0128] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierter Form (berechnet als Zn²⁺) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere

zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels.

[0129] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0130] Weiterhin können Konservierungsmittel in den Mitteln enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamide, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimide, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

[0131] Lösemittel, die für die erfindungsgemäß eingesetzten Zusammensetzungen geeignet sind, sind neben Wasser als bevorzugtes Lösemittel generell mit Wasser mischbare organische Lösemittel, wie beispielsweise, ohne Einschränkung, Ethanol, Propanol, 1,2-Propandiol und Glycerin. In verschiedenen Ausführungsformen kann das Geschirrspülmittel ein wasserarmes, flüssiges Geschirrspülmittel sein und Wasser in Mengen bis maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten.

[0132] Der Ausdruck "wasserarm", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die derart charakterisierte Zusammensetzung weniger als 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% Wasser enthält. Insbesondere fallen unter diesen Begriff Zusammensetzungen, die 1 bis 20 Gew.-% Wasser enthalten. Der Wassergehalt wie hierin definiert bezieht sich auf den mittels der Karl Fischer Titration ermittelten Wassergehalt.

[0133] Generell kann die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen.

[0134] "Flüssig", wie hierin in Bezug auf das erfindungsgemäße Mittel verwendet, schließt daher alle fließfähigen Zusammensetzungen ein und erfasst insbesondere auch Gele und pastöse Zusammensetzungen.

[0135] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel sind vorzugsweise maschinelle Geschirrspülmittel, die in fester oder flüssiger Form vorliegen können. Besonders bevorzugt sind die im Folgenden beschriebenen festen Formkörper aber auch flüssige Mittel, insbesondere in Form von Gelen.

[0136] Die Geschirrspülmittel können als Formkörper vorliegen. Um den Zerfall solcher vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tabletensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden.

[0137] Die hierin beschriebenen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 und 22 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0138] Die Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten, können eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen.

[0139] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer

oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

5 **[0140]** Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an Mittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Spülgang benötigt wird.

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

10 **[0141]** 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.

15 **[0142]** Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymer, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

20 **[0143]** 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.

25 **[0144]** Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0145] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymer neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

30 **[0146]** Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

35 **[0147]** Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

40 **[0148]** Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel zum Einsatz kommt.

[0149] Bei diesem Verfahren wird das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eidosiert. Die Eidosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

45 **[0150]** Bevorzugt sind maschinelle Geschirrspülverfahren, bei welchen die Reinigung bei einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis 70 °C, bevorzugt von 35 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 35 °C bis 50 °C, insbesondere bevorzugt bei 40 bis 45 °C erfolgt.

50 **[0151]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem sulfatierten oder sulfonierten Triglycerid als enzymverstärkendes Mittel und/oder zur Verbesserung der Klarspüleistung, bevorzugt in erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln und/oder in erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahren.

[0152] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

55

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Zusammensetzung

5 **[0153]** Es wurde ein festes Reinigungsmittel mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
Na-Citrat	15,00-20,00
10 Phosphonat (HEDP)	2,50-7,50
MGDA	0,00-25,00
Na-Disilikat	5,00-35,00
15 Soda	12,50-25,00
Na-Percarbonat	10,00-15,00
Bleichkatalysator (Mn-basiert)	0,02-0,50
TAED	2,00-3,00
20 Niotensid 20-40 EO end-cap mgl.	2,50-10,00
Polycarboxylat	5,00-10,00
Kationisches Copolymer	0,25-0,75
25 PVP (quervernetzt)	0,00-1,50
Protease	1,50-5,00
Amylase	0,50-3,00
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00-0,50
30 Parfüm	0,05-0,15
Farbstoff	0,00-1,00
Zn-Acetat	0,10-0,30
35 Na-Sulfat	0,00-25,00
Wasser	0,00-1,50
pH-Stellmittel	1,00-1,50
40 Prozesshilfsmittel	0,00-5,00
TAED: Tetraacetythyldiamin	

Beispiel 2: Reinigungsleistung:

45 **[0154]** Das Geschirrspülverfahren wurde in einer Geschirrspülmaschine Bosch® SMS68m62 (Programm: 40 °C, 8 min Haltezeit, Programmdauer 57 min) bei einer Wasserhärte von 21° deutscher Härte nach der IKW Methode durchgeführt.

[0155] Diese Methode des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW) wird im SÖFW-Journal, 142. Jahrgang, 6/2016 (Seiten 34 bis 48) beschrieben.

50 **[0156]** Die Auswertung der Reinigungsleistung erfolgte visuell gemäß einer Skala von 1 bis 10, wobei der Wert 10 die beste Note ist (kein erkennbarer Rückstand). Es erfolgten Wiederholungen mit jeweils 6 internen Replikaten pro Maschine. Die angegebenen Ergebnisse sind die Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen

[0157] Das Reinigungsmittel 1 entsprach der oben genannten Zusammensetzung. Versuch V1 stellt somit das Vergleichsbeispiel dar.

55 **[0158]** Im Versuch E2 wurde 1 Gew.-% Türkischrotöl der Firma Zschimmer & Schwarz (Lahnstein, Deutschland) bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels in das Reinigungsmittel aus V1 eingearbeitet.

Bosch

[0159]

	Tee (Assam)	Tee (BOP)	Crème Brûlée	Hackfleisch	Eigelb	Spaghetti
V1	4,7	7,9	4,9	2,4	3,0	0,7
E2	4,6	7,4	5,1	3,3	3,1	0,9
V1: Zusammensetzung nach Beispiel 1 E2: V1 + 1 Gew.-% Türkischrotöl (bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels)						

[0160] Wie aus der beigefügten Tabelle zu erkennen ist, führt die Verwendung von Protease gemeinsam mit Türkischrotöl zu einer verbesserten Reinigung von proteaseempfindlichen hartnäckigen Hackfleischschmutzungen gegenüber dem kommerziell erhältlichen Geschirrspülmittel.

Beispiel 3: Klarspüleffekt

[0161] Zur Bestimmung des Klarspüleffekts werden ausgewählte und definierte Geschirrtteile 4-mal gespült und nach dem 2., 3. und 4. Spülzyklus visuell abgemustert. Der erste Spülgang dient zur Konditionierung der Geschirrtteile. Als Kenngrößen werden Klarspülnoten auf Basis des optischen Erscheinungsbildes des trockenen Spülguts (Porzellan, Gläser, Kunststoffteile und Edelstahl) vergeben. Pro Spülgang werden 100 g Schmutz dosiert, um eine normal verschmutzte Beladung zu simulieren.

[0162] Es wurde eine haushaltsübliche Geschirrspülmaschine (Miele® GSL) im 50 °C-Programm (50 °C, 8 min Haltezeit, 65 °C Klarspültemperatur) bei einer Wasserhärte von 21° deutscher Härte verwendet.

[0163] Nach Beendigung des Spülzyklus wird die Maschine 30 min vollständig geöffnet und anschließend im schwarzen Kasten (schwarz gestrichener Raum, D6500 Tageslichtlampe) der Klarspüleffekt visuell bestimmt. Auf dem Geschirr und Besteck werden verbliebene eingetrocknete Wassertropfen, Schlieren, Beläge und Filme auf einer Skala von 1 bis 5 bewertet. 5 bedeutet keine Tropfen/Filme, 1 bedeutet starke Tropfen-/Filmbildung.

	Glas	Edelstahl	China (Friesland)	China (Fun Fact.)	Kunststoff
Filming (Miele)					
V1	3,4	3,9	2,4	2,9	3,5
V2	3,8	4,2	2,1	3,1	3,3
E1	3,5	4,6	2,4	3,2	4,1
V1: Zusammensetzung nach Beispiel 1 V2: V1 - 1 Gew.-% Niotensid (bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels) E1: V2 + 1 Gew.-%Türkischrotöl (bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels)					

[0164] Es ist klar zu sehen, dass die erfindungsgemäße Kombination im Vergleich zur Referenz zu einer Verbesserung beim Filming (Schlieren, Filme, Beläge) auf Edelstahl und Kunststoff führt.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend wenigstens ein Tensid und wenigstens eine Protease, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Tensid um ein anionisches Tensid aus der Gruppe der sulfatierten oder sulfonierten Triglyceride handelt.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffketten mit einer Kettenlänge von 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 11 bis 21 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 13 bis 19 Kohlenstoffatomen enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der Ketten sulfatiert oder sulfoniert ist.

- 5
3. Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid mindestens eine Ricinolsäure-Gruppe enthält, bevorzugt enthält sie mindestens zwei Ricinolsäure-Gruppen, besonders bevorzugt enthält sie drei Ricinolsäure-Gruppen, wobei mindestens eine Ricinolsäure-Gruppe sulfatiert oder sulfoniert ist.
- 10
4. Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das sulfatierte oder sulfonierte Triglycerid in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, enthalten ist.
- 15
5. Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein weiteres Tensid, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, besonders bevorzugt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, enthalten ist.
- 20
6. Geschirrspülmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Gerüststoff, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Silikate, Aluminiumsilikate, Carbonate, Phosphonate, organische Di- und Polycarbonsäuren bzw. deren Salze sowie Mischungen davon, enthalten ist.
- 25
7. Geschirrspülmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe umfassend weitere Gerüststoffe, weitere Enzyme, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Polymere, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Bitterstoffe, antimikrobielle Wirkstoffe und Desintegrationshilfsmittel, enthält.
- 30
8. Maschinelles Geschirrspülverfahren zur Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Einsatz kommt.
- 35
9. Maschinelles Geschirrspülverfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigung bei einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis 70 °C, bevorzugt von 35 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 35 °C bis 50 °C, insbesondere bevorzugt bei 40 bis 45 °C erfolgt.
- 40
10. Verwendung von mindestens einem sulfatierten oder sulfonierten Triglycerid als enzymverstärkendes Mittel und/oder zur Verbesserung der Klarspüleistung, bevorzugt in maschinellen Geschirrspülmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und/oder in maschinellen Geschirrspülverfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9.
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 20 6521

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	US 2004/033924 A1 (MURPHY DENNIS STEPHEN [US] ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19)	1-7,10	INV. C11D1/12 C11D1/28 C11D3/386 C11D11/00
A	* Absätze [0022], [0027], [0066], [0068]; Ansprüche; Beispiele *	8,9	
A	DE 41 12 501 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 22. Oktober 1992 (1992-10-22) * Seite 2, Zeilen 3-56; Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A	WO 93/12215 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 24. Juni 1993 (1993-06-24) * Ansprüche *	1-10	
A	US 2005/075258 A1 (KESSLER ARND [DE] ET AL) 7. April 2005 (2005-04-07) * Absätze [0298], [0360]; Ansprüche; Beispiele *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2019	Prüfer Péntek, Eric
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 Patentedokument, 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 18 20 6521

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

07-05-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004033924 A1	19-02-2004	AU 2003255297 A1 US 2004033924 A1 WO 2004018604 A1	11-03-2004 19-02-2004 04-03-2004
DE 4112501 A1	22-10-1992	KEINE	
WO 9312215 A1	24-06-1993	AT 127512 T DE 4141532 A1 DE 59203604 D1 EP 0617732 A1 ES 2076793 T3 JP H07502269 A TR 26593 A US 5514368 A WO 9312215 A1	15-09-1995 24-06-1993 12-10-1995 05-10-1994 01-11-1995 09-03-1995 15-03-1995 07-05-1996 24-06-1993
US 2005075258 A1	07-04-2005	AT 463555 T AU 2002331215 A1 EP 1417291 A2 HU 0401286 A2 PL 202632 B1 US 2005075258 A1 WO 03016444 A2	15-04-2010 03-03-2003 12-05-2004 28-12-2004 31-07-2009 07-04-2005 27-02-2003

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 Nicht-Patentliteratur

- Methode des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW). *SÖFW-Journal*, Juni 2016, vol. 142, 34-48 [0155]