

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/72949 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/06,
1/825

HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11,
40789 Monheim (DE). SCHNEPP-HENTRICH, Katrin
[DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, 40595 Düsseldorf
(DE). BAYERSDÖRFER, Rolf [DE/DE]; Am Nettches-
feld 17, 40589 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03084

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2001 (17.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA,
US, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 15 289.9 28. März 2000 (28.03.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITSCH, Christian
[DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, 40591 Düsseldorf (DE).

(54) Title: PARTICLE-SHAPED DISHWASHING MACHINE DETERGENTS HAVING A CLEAR RINSING EFFECT

(54) Bezeichnung: TEILCHENFÖRMIGE MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT KLARSPÜLEFFEKT

(57) Abstract: The invention relates to particle-shaped dishwashing machine detergents whose content of non-ionic surfactants is equal to 5 to 25 wt. % with regard to the entire detergent. Said detergents can be used in dishwashing methods in which no additional clear rinsing agent must be added. These methods for cleaning dishes in a domestic dishwashing machine while using particle-shaped dishwashing machine detergents involve the following steps: bringing the dirty item to be washed into contact with an aqueous cleaning bath consisting of water and of the particle-shaped dishwashing machine detergent, whereby the particle-shaped dishwashing machine detergent contains 5 to 25 wt. % of non-ionic surfactant(s); pumping out the cleaning bath, and; subjecting the item to be washed to a clear rinsing cycle.

(57) Zusammenfassung: Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, deren Gehalt an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt, lassen sich in Geschirreinigungsverfahren einsetzen, in denen kein weiteres Klarspülmittel zugesetzt werden muss. Diese Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung teilchenförmiger maschineller Geschirrspülmittel umfassen die Schritte des Kontaktierens des verschmutzten Spülguts mit einer wässrigen Reinigungsflotte aus Wasser und dem teilchenförmigen maschinellen Geschirrspülmittel, wobei das teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel 5 bis 25 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält, dem Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.



WO 01/72949 A1

”Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel mit Klarspüleffekt ”

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der maschinellen Geschirrspülmittel für haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen. Sie betrifft insbesondere teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel (MGSM), die einen Klarspüleffekt bewirken.

Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotrope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere.

Der Vorratstank in der Geschirrspülmaschine muß in regelmäßigen Abständen mit Klarspüler aufgefüllt werden, wobei eine Füllung je nach Maschinentyp für 10 bis 50 Spülgänge ausreicht. Wird das Auffüllen des Tanks vergessen, so werden insbesondere Gläser durch Kalkflecken und Beläge unansehnlich. Im Stand der Technik existieren daher einige

Lösungsvorschläge, einen Klarspüler in das Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen zu integrieren. Diese Lösungsvorschläge sind an die Angebotsform des kompakten Formkörpers gebunden.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 851 024** (Unilever) zweischichtige Reinigungsmitteltabletten, deren erste Schicht Peroxy-Bleichmittel, Builder und Enzym enthält, während die zweite Schicht Acidifizierungsmittel und ein kontinuierliches Medium mit einem Schmelzpunkt zwischen 55 und 70°C sowie Belagsinhibitoren enthält. Durch das hochschmelzende kontinuierliche Medium sollen die Säure(n) und Belagsinhibitor(en) verzögert freigesetzt werden und einen Klarspüleffekt bewirken. Pulverförmige maschinelle Geschirrspülmittel oder tensidhaltige Klarspülsysteme werden in dieser Schrift nicht erwähnt.

Die ältere deutsche Patentanmeldung **DE 198 51 426.3** (Henkel KGaA) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch zu Formkörpern verpreßt wird, welche eine Mulde aufweisen, die später mit einer separat hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz und einem oder mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en) befüllt wird. Auch die Lehre dieser Schrift ist an die Angebotsform "Tablette" gebunden. Pulverförmige Reiniger, die eine "zweite Phase" enthalten, welche durch kontrollierte Freisetzung von Inhaltsstoffen bestimmte Effekte erzielen, werden nicht offenbart.

Geschirreinigungs-systeme für gewerbliche Geschirrspülmaschinen, die ohne den absichtlichen Zusatz von Klarspüler einen Klarspüleffekt bewirken, werden in der internationalen Anmeldung **WO98/32823** (Ecolab) beschrieben. Die dort beschriebene Reinigungsmethode umfaßt den Einsatz eines hochtensidhaltigen Mittels, durch dessen Gebrauch genügend Niotensid am Spülgut und den Geschirrkörben der Maschine festgehalten wird, um in den Klarspülgang zu gelangen und dort für einen Klarspüleffekt zu sorgen. Das System zeichnet sich aber durch den Nachteil extrem hoher Niotensidgehalte (> 30 Gew.-%) aus und funktioniert nur in gewerblichen Maschinen ohne Zwischenspülgang.

Maschinelle Geschirrspülmittel, welche Klarspülerpartikel enthalten, werden in den älteren deutschen Patentanmeldungen **DE 199 14 364.1** und **DE 199 14 363.1** (Henkel KGaA) beschrieben. Die dort offenbarten teilchenförmiges maschinellen Geschirrspülmittel enthalten Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe sowie zusätzlich einen teilchenförmigen Klarspüler bestimmter Zusammensetzung. Für das Funktionieren der Erfindung ist allerdings eine Partikelgröße des Klarspülers vonnöten, die ein Abpumpen der Klarspülerpartikel im Zwischenspülgang verhindert. Durch die unterschiedliche Größe von Pulvermatrix und Klarspülerpartikel kann es zur Entmischung kommen, wodurch die Vorteile bei der Dosierung von pulverförmigen Reinigungsmitteln aufgehoben werden, da nicht immer gleichbleibende Mengen Reinigungsmittel und Klarspüler dosiert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Vorteile der kontrollierten Freisetzung von Inhaltsstoffen, insbesondere einen Klarspüleffekt, auch für pulverförmige Reinigungsmittel nutzbar zu machen, ohne dabei zusätzliche Probleme wie Entmischung usw. zu generieren. Auch der Einsatz von Niotensiden in hohen Mengen sollte vermieden werden. Zusätzlich sollte auf aufwendige Verfahrensschritte wie Beschichtung oder Mehrfachcoating verzichtet werden können.

Es wurde nun gefunden, daß der Einsatz von Niotensiden und insbesondere Niotensidgemischen in bestimmten Mengengebieten pulverförmigen maschinellen Geschirrspülmitteln einen Klarspüleffekt verleiht, der ohne den zusätzlichen Einsatz von Klarspülmitteln im Klarspülgang auftritt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, dessen Gehalt an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel trotz des mehrfachen Wasserwechsels in der haushaltsüblichen Maschine und trotz geringerer Mengen an

Niotensiden Klarspülergebnisse, die die Leistung der herkömmlichen Kombination „Pulver + Klarspüler“ erreichen.

Die nach dem Hauptspülgang und den Zwischenspülgängen in der Maschine verbleibende Mengen an Tensiden bewirkt ein adäquates Ablaufverhalten im Klarspülgang, so daß das vom Spülgut ablaufende Wasser beim Trocknen keine Flecken hinterläßt. Der Klarspülgang braucht bei Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel nicht mit zusätzlichen absichtlich hinzugefügten Klarspülmitteln beschickt zu werden.

Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Die nichtionischen Tenside, die erfindungsgemäß in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% in den Mitteln enthalten sind, werden nachfolgend beschrieben.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als solche nichtionischen Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen

nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Als weitere nichtionischen Tenside können vorzugsweise propoxylierte und/oder butoxylierte Niotenside eingesetzt werden, wobei den gemischt alkoxylierten, vorteilhafterweise propoxylierten und ethoxylierten Niotensiden, besondere Bedeutung zukommt. Auch bei diesen Niotensiden beträgt die C-Kettenlänge im Alkylrest vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome, wobei C₉₋₁₁-Alkylresten, C₁₂₋₁₃-Alkylresten sowie C₁₆₋₁₈-Alkylresten besondere Bedeutung zukommt. Dabei sind insbesondere Niotenside bevorzugt, welche aus C₉₋₁₁- oder C₁₂₋₁₃-Oxoalkoholen gewonnen wurden. Bei den bevorzugten Niotensiden werden durchschnittlich 1 bis 20 Mol Alkylenoxid (AO) pro Mol Alkohol eingesetzt, wobei AO für die Summe aus EO und PO steht. Besonders bevorzugte Niotenside dieser Gruppe enthalten 1 bis 5 Mol PO und 5 bis 15 Mol EO. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist ein mit 2 PO und 15 EO alkoxylierter C₁₂₋₂₀-Oxoalkohol, der unter dem Handelsnamen Plurafac[®] LF 300 (BASF) erhältlich ist.

Anstelle von PO-Gruppen oder in Ergänzung hierzu können bevorzugte Niotenside auch Butylenoxidgruppen aufweisen. Hier sind die vorstehend genannten Alkyreste, insbesondere die Oxoalkoholreste, wiederum bevorzugt. Die Zahl der BO-Gruppen beträgt in bevorzugten Niotensiden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die Gesamtzahl an Alkylenoxidgruppen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 25 liegt. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist unter dem Handelsnamen Plurafac[®] LF 221 (BASF) erhältlich und lässt sich durch die Formel C₁₃₋₁₅-O-(EO)₉₋₁₀(BO)₁₋₂ beschreiben

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit 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.

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

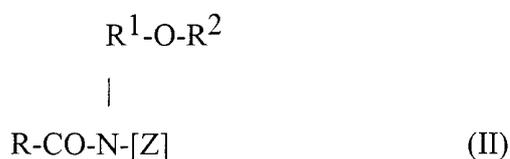
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Es ist bei den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen besonders bevorzugt, daß sie ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Hier sind teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 5,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 17,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6,5 bis 15 und insbesondere von 7,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist. Entsprechende teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n), sind demnach bevorzugt.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte nichtioni-

sche Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent[®] SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, 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 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtionische Tenside der Formel



enthalten, 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 und y für einen Wert von mindestens 15 steht, sind daher bevorzugt.

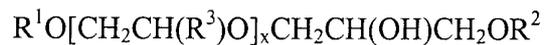
Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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 obenstehenden Formel 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.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden 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.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

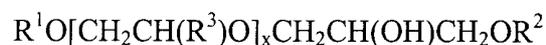


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Zusammenfassend sind teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, 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, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäßen teilchenförmigen Geschirrspülmitteln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die einen Gehalt von

- a) 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).

aufweisen.

Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich für die maschinellen Geschirrspülmittel, welche die vorstehend genannten Mischungen enthalten, besonders C₁₂₋₁₄-Fettalkohole mit 5EO und 4PO und C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit durchschnittlich 9 EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-9 EO-Butylether, einsetzbar.

Tenside aus der Gruppe b) zeigen herausragende Klarspüleffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole, wie sie in der **EP 300 305** beschrieben sind, deren Offenbarung hier ausdrücklich aufgenommen wird. Sämtliche dort offenbarten Hydroxymischether sind ausnahmslos mit Vorzug als Tensid aus der Gruppe b) in den erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten.

Die Mengen, in denen die Tenside aus den Gruppen a) und b) in erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten sein können, variieren je nach gewünschtem Produkt und liegen vorzugsweise innerhalb engerer Bereiche. Besonders bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

- a) 1,5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).

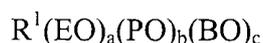
Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist, R^3 für $-H$ oder Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl oder *tert*-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann. R^2 kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen R^1 für einen C_{9-11} oder C_{11-15} -Alkylrest steht, $R^3 = H$ ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während R^2 vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(EO)_8-C(CH_3)_2CH_2CH_3$, $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$, $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$ beschreiben.

Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)$ beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{1-2}$ ist kommerziell unter den Namen Plurafac[®] LF 221 erhältlich. Ein weiteres besonders bevorzugtes Tensid mit 10 EO und 2 BO ist unter dem Handelsnamen Genapol[®] 25 EB 102 verfügbar. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$.

Die Einbringung des/der nichtionischen Tensid(s/e) in die erfindungsgemäßen Mittel kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Die Tenside können beispielsweise in geschmolzenem Zustand auf das ansonsten fertig konfektionierte Mittel aufgesprüht werden oder dem Mittel in Form von Compounds oder Tensid-Zubereitungsformen zugegeben werden. Besonders bevorzugt ist es, teilchenförmigen Geschirreinigern hochtensidhaltige Partikel, sogenannte „Klarspülerpartikel“ zuzugeben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe, das **dadurch gekennzeichnet ist, daß** es einen teilchenförmigen Klarspüler enthält, der bezogen auf sein Gewicht

- a) 20 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Trägermaterialien aus der Gruppe der Gerüststoffe,
 - b) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside sowie
 - c) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,
- enthält.

Besonders bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler als Trägerstoff(e) a) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Silikate in Mengen von 25 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den Phosphaten sind wiederum die Alkalimetallphosphate als Trägermaterialien für die Klarspülerpartikel besonders bevorzugt. Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

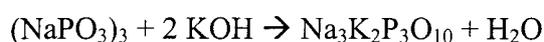
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend $19\text{--}20\% \text{P}_2\text{O}_5$) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend $39\text{--}40\% \text{P}_2\text{O}_5$) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form

des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese Phosphate sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtri-

polyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu Phosphaten als Trägermaterialien eingesetzt werden können, sind Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, wobei die Alkalimetallsalze und darunter besonders die Kalium- und/oder Natriumsalze bevorzugt sind. Bevorzugte teilchenförmige Reinigungsmittel enthalten Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 25 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der in ihnen enthaltenen Klarspülerpartikel.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu den genannten Phosphaten und/oder Carbonaten/Hydrogencarbonaten in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind Silikate, wobei die Alkalimetallsilikate und darunter besonders die amorphen und/oder kristallinen Kalium- und/oder Natriumdisilikate bevorzugt sind.

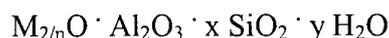
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche 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" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, 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. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertriebene röntgenamorphe Silikate.

Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Reinigungsmittel können als Trägermaterialien oder in der übrigen Feststoffmatrix auch Zeolithe enthalten, wobei bevorzugte Mittel keinen Zeolith als Trägermaterial in den Klarspülerpartikeln und besonders bevorzugte Mittel gar keinen Zeolith enthalten.

Zeolithe weisen die allgemeine Formel



auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von AlO_4 -Tetraedern mit SiO_4 -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline „zeolithische“ Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

In den strukturellen Untereinheiten bilden die „primären Bindungseinheiten“ (AlO_4 -Tetraeder und SiO_4 -Tetraeder) sogenannte „sekundäre Bindungseinheiten“, die die Form

ein- oder mehrfacher Ringe besitzen. So treten in verschiedenen Zeolithen beispielsweise 4-, 6- und 8-gliedrige Ringe auf (als S4R, S6R und S8R bezeichnet), andere Typen werden über vier- und sechsgliedrige Doppelringprismen verbunden (häufigste Typen: D4R als viereckiges bzw. D6R als sechseckiges Prisma). Diese „sekundären Untereinheiten“ verbinden unterschiedliche Polyhedra, die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden. Am verbreitetsten ist hierbei ein Vielflächener, der aus sechs Quadraten und acht gleichseitigen Sechsecken aufgebaut ist und der als „ β “ bezeichnet wird. Mit diesen Baueinheiten lassen sich mannigfaltige unterschiedliche Zeolithe realisieren. Bislang sind 34 natürliche Zeolith-Mineralien sowie ungefähr 100 synthetische Zeolithe bekannt.

Der bekannteste Zeolith, Zeolith 4 A, stellt eine kubische Zusammenstellung von β -Käfigen dar, die durch D4R-Untereinheiten verknüpft sind. Er gehört der Zeolith-Strukturgruppe 3 an und sein dreidimensionales Netzwerk weist Poren von 2,2 Å und 4,2 Å Größe auf, die Formeleinheit in der Elementarzelle läßt sich mit $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben.

Wenn Zeolithe eingesetzt werden, werden bevorzugt Zeolithe vom Faujasit-Typ eingesetzt. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche *Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92*). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeo-

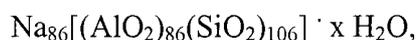
lith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

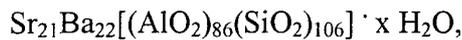
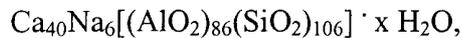
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“ alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen. Denkbar ist beispielsweise auch, daß man die minimale Menge eines Zeoliths vom Faujasit-Typ (0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers) einsetzt und als restliches Abpuderungsmittel herkömmlichen Zeolith A verwendet. Bevorzugt ist aber in jedem Fall, daß das Abpuderungsmittel ausschließlich aus einem oder mehreren Zeolithen vom Faujasit-Typ besteht, wobei Zeolith X wiederum bevorzugt ist.

Die Aluminiumsilikate, die in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

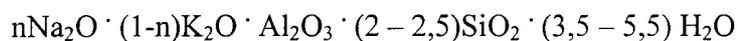
Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:





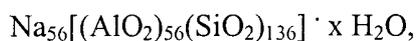
in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann.

Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Gerüststoffe sind wasserlösliche Gerüststoffe aus der Gruppe der Salze von mehrwertigen Carbonsäuren. Unter diesen nehmen die Natriumcitrate und darunter wiederum das Trinatriumcitrat die größte Bedeutung ein. Erfindungsgemäße Mittel, die einen Gehalt an Citraten, insbesondere an

Trinatriumcitrat, aufweisen, sind bevorzugt. Vorteilhafterweise liegt der Gehalt der Mittel an Citraten zwischen 5 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Stellmittel bzw. Trägermaterial können die erfindungsgemäßen Mittel darüberhinaus weitere Substanzen enthalten, wobei Natriumsulfat als Trägermaterial bevorzugt ist.

Die vorstehend genannten Buildersubstanzen können als Trägermaterialien in den Klarspülerpartikeln enthalten sein, sie können aber auch zusätzlich oder nur ausschließlich Bestandteil des „übrigen“ teilchenförmigen Reinigungsmittels sein.

Als zweiten Bestandteil der Klarspülerpartikel enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel nichtionische(s) Tensid(e), die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Auch für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel das/die Niotensid(e) in Form separater Klarspülerpartikel enthalten, sind teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen der teilchenförmige Klarspüler als nichtionische Tenside b) Mischungen von alkoxylierten Alkoholen und Hydroxymischethern in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 11 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.

Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Reinigungsmittel können weitere Inhaltsstoffe enthalten, die entweder als Wirk- oder Hilfsstoffe in den Klarspülerpartikeln lokalisiert oder auf andere Weise in die Mittel eingearbeitet sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben und können jeweils als weitere Wirk- oder Hilfsstoffe in den Klarspülerpartikeln enthalten sein, sie können aber auch zusätzlich oder nur ausschließlich Bestandteil des „übrigen“ teilchenförmigen Reinigungsmittels sein.

Bei Einsatz von Klarspülerpartikeln sind erfindungsgemäße teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen der teilchenförmige Klarspüler als weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe c) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Farbstoffe, Duftstoffe, Entschäumer, Polymere, Belagsinhibitoren, Silberschutzmittel, Enzyme und/oder Mi-

schungen hieraus in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.

Neben den vorstehend genannten Stoffen sind auch Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Co-builder, Chealt- und Komplexbildner, wasserenthärtende Substanzen, Acidifizierungs- und/oder Alkalisierungsmittel sowie Stell-, Trenn- und Antiklumpmittel als Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt. Im Falle der drei erstgenannten Substanzen ist es von Vorteil, diese nicht in die Klarspülerpartikel zu inkorporieren.

Zusammenfassend sind teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder Farb- und/oder Duftstoffe in Mengen von 25 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Dabei ist „Natriumpercarbonat“ eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ g cm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das

Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure, Phthalimidoperoxyhexansäure oder Diperoxydodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Mitteln enthalten sind. In den erfindungsgemäßen Mitteln 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. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxyhexansäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxyhexansäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylessäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure,

Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, sind beispielsweise Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetylmethylendiamin (TAMD) und Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), aber auch Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und Isatosäureanhydrid (ISA).

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. 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.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acyylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), 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.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats 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 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Weiter bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine ebenfalls in die zu verarbeitenden Massen eingearbeitet werden, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wir-

kenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, betragen.

Weitere Inhaltsstoffe, die Bestandteil der erfindungsgemäßen Mittel sein können, sind beispielsweise Cobuilder, Farbstoffe, Duftstoffe, soil-release-Verbindungen, soil-repellents, Antioxidantien, Fluoreszenzmittel, Schauminhibitoren, Silikon- und/oder Paraffinöle usw.. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form 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, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglu-

cosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche ent-

halten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie ganz oder teilweise (z.B. nur die Klarspülerpartikel) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Geschirrtellen, um diese nicht anzufärben.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den Oberflächen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. Basacid[®] Grün oder Sandolan[®] Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den Pigmosol[®]-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Koh-

lenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. 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. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungioostatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarlysulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Nutzungskomfort für die behandelten Oberflächen kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen.

Bei allen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können vorteilhafte Eigenschaften daraus resultieren, sie von anderen Inhaltsstoffen zu trennen bzw. sie mit bestimmten anderen Inhaltsstoffen gemeinsam zu konfektionieren.

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß die Klarspülerpartikel in jedweder Größe gefertigt werden können und keine Rücksicht auf die Siebweite des Laugensumpfsiebs genommen werden muß, da die Partikel nicht am Abpumpen gehindert werden müssen. Entmischungsprobleme aufgrund großer Partikel in einer Matrix kleinerer Partikel oder Dosierprobleme aufgrund insgesamt vergrößerter Teilchen sind damit umgehbar.

Bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler Teilchengrößen zwischen 400 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 600 und 1800 μm und insbesondere zwischen 800 und 1600 μm aufweist.

Die Partikelgröße des gesamten Mittels (inklusive der Klarspülerpartikel, sofern diese vorhanden sind), liegt ebenfalls in dieser Größenordnung. Bevorzugte teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel sind hierbei dadurch gekennzeichnet, daß es Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 300 und 2500 μm und insbesondere zwischen 400 und 2000 μm aufweist.

Die vorstehenden Angaben zu Partikelgrößen beziehen sich die absoluten Bereiche, innerhalb derer sich mindestens 95 Gew.-% aller Teilchen befinden. Geringe Mengen an Fein- oder Überkornanteilen beeinflussen die Partikelgröße des Mittels im Rahmen dieser Definition nicht.

Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung mit variierenden Partikelgrößen formuliert, obwohl dies nicht bevorzugt ist, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Klarspülerpartikeln und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Klarspülerpartikel dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger maschineller Geschirrspülmittel mit Klarspüleeffekt, bei dem ein an sich bekanntes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel mit Klarspülerpartikeln aus

- a) 20 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Trägermaterialien aus der Gruppe der Gerüststoffe,
- b) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside sowie
- c) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,

jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, vermischt wird.

Bezüglich der bevorzugten Mengen der Inhaltsstoffe des teilchenförmigen Geschirreinigungsmittels und der Klarspülerpartikel sowie bezüglich bevorzugter Vertreter aus den einzelnen Substanzklassen wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen, die mutatis mutandis auch für das erfindungsgemäße Verfahren gelten.

Die Herstellung der Klarspülerpartikel kann beispielsweise durch übliche Granulierverfahren erfolgen. Dazu werden die Inhaltsstoffe a) in einem Mischer vorgelegt und mit den Inhaltsstoffen b) vermischt/aufgranuliert, wobei im Falle mehrerer eingesetzter Tenside diese entweder gemeinsam oder nacheinander zugegeben werden können. Wird anschließend noch feinteiliges Material zugegeben („abgepulvert“), lassen sich die Pulvereigenschaften der Klarspülerpartikel nochmals deutlich verbessern. Als Abpuderungsmittel können die bekannten Substanzen des Standes der Technik eingesetzt werden, im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich insbesondere Disilikate als besonders vorteilhaft erwiesen.

Geeignet sind aber auch andere feinteilige Stoffe, wie solche aus der Gruppe a) wie Soda oder Phosphat, oder übertrocknete Wassergläser, gemahlene Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln usw..

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in allen haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden, wobei hinsichtlich der Programmwahl keine Limitationen bestehen. Die vorteilhaften Effekte werden sowohl in Niedrigtemperaturprogrammen wie 45°C-Programmen oder Gläserprogrammen als auch bei 50/55°C- oder 60/65°C-Programmen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Methode zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, bei der ein erfindungsgemäßes teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel in den Hauptreinigungsgang der Maschine eingebracht wird.

Das Einbringen in den Hauptreinigungsgang kann dabei durch Befüllen der Dosierkammer mit dem Pulver erfolgen, wobei durch Öffnen der Dosierkammer nach einem eventuellen Vorreinigungsgang das Pulver in die Maschine freigesetzt wird. Es ist alternativ auch möglich, das Pulver direkt in die Maschine einzubringen und auf diese Weise bereits in einem optionalen Vorreinigungsgang Aktivsubstanz freizusetzen. Alternativ kann auch auf einen Vorreinigungsgang verzichtet werden. Durch die erfindungsgemäßen Mittel braucht im Klarspülgang kein zusätzlicher Klarspüler dosiert zu werden. erfindungsgemäße Methoden, bei denen der Klarspülgang der Maschine ohne den absichtlichen Zusatz weiteren Klarspülers durchgeführt wird, sind daher bevorzugt.

Die Bezeichnung „weiterer Klarspüler“ umfaßt dabei flüssige handelsübliche Klarspülmittel, die vom Verbraucher im Abstand mehrerer Spülzyklen in einen Vorratsbehälter der Maschine gegeben werden müssen und programmgesteuert von dort freigesetzt werden. Dieser absichtliche Zusatz eines Klarspülers und der hierzu erforderliche zweite Dosierschritt im Abstand einiger Spülzyklen sind durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mittel nicht erforderlich.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung teilchenförmige maschineller Geschirrspülmittel, umfassend die Schritte

- a) Kontaktieren des verschmutzten Spülguts mit einer wäßrigen Reinigungsflotte aus Wasser und dem teilchenförmigen maschinellen Geschirrspülmittel, wobei das teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel 5 bis 25 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält,
- b) Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.

Wie bereits erwähnt, werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung auch dann erzielt, wenn der Hauptreinigungsgang und der Klarspülgang durch Zwischenspülgänge unterbrochen werden. Bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Schritten a) und b) einer oder mehrere Zwischenspülgänge erfolgen.

Auch hier ist die zusätzliche absichtliche Dosierung handelsüblicher Klarspülmittel nicht erforderlich, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen in Schritt b) kein weiterer Klarspüler absichtlich zugesetzt wird.

Beispiele:

Durch Granulation in einem 130-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden Klarspülerpartikel der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 1: Klarspülerpartikel [Gew.-%]

Trinatriumphosphat	60,0
Natriumcarbonat	25,0
Dehypon® LS 54	2,5
Poly Tergent® SLF 18 B-45	9,0
Natriumsilikatlsg., 35%ig	3,5

Die Klarspülerpartikel wurden durch Entfernen von Grobanteilen auf ein Kornspektrum von 800 – 1600 µm gebracht und danach einem pulverförmigen Geschirreinigungsmittel zugemischt. Die Zusammensetzung des Fertigprodukts zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Geschirreinigungsmittel [Gew.-%]

Klarspülerpartikel (Tabelle 1)	70,0
Natriumtripolyphosphat	8,5
Natriumperborat	10,0
Tetraacetylenylendiamin	2,5
Benzotriazol	1,0
C ₁₂ -Fettalkohol mit 3 EO	2,5
Farbstoff	0,1
Enzyme	5,0
Parfüm	0,15
Silikonöl	0,25

Leistungsbewertung:

Zur Bewertung des Klarspüleffekts und des Trocknungsverhaltens wurde ein handelsübliches pulverförmiges Reinigungsmittel für maschinelles Geschirrspülen in einem Universal-Reinigungsprogramm eingesetzt. Dabei wurde das Programm jeweils unter gleichen Bedingungen einmal ohne handelsüblichen Klarspüler (Vorratstank der Geschirrspülmaschine entleert), mit handelsüblichem Klarspüler (Dosierung von 3 ml handelsüblichem Klarspüler aus dem Vorratstank im Klarspülengang) und einmal mit den erfindungsgemäßen Mitteln, die Klarspülerpartikel enthalten (20 g Mittel, Dosierung vor dem Hauptspülengang) durchgeführt. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel war der Vorratstank für den handelsüblichen Klarspüler selbstverständlich leer, d.h. die Klarspüleistung ist nur auf die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Klarspülerpartikel zurückzuführen.

<u>Testbedingungen:</u>	Spülmaschine: Miele G 676
	Reinigungsmittel: 20g, im Hauptspülengang dosiert
	Wasserhärte: 3°dH
	Programm: Universal 65°C (Klarspültemperatur 70°C)
	Schmutzbelastung: 50g Flüssigschmutz, im Hauptspülengang dosiert
	<u>Zusammensetzung:</u> 30% Protein/Eiweiß
	30% Stärke
	30% Fett
	10% Wasser/Emulgator

Die Bewertung des Klarspüleffektes (KSE) erfolgte durch visuelle Betrachtung der Objekte in einem Kasten, dessen Wände mit schwarzem Samt ausgekleidet sind, wobei die Noten 0 bis 8 vergeben wurden; die Bestnote 8 verweist auf Belag- und Wassertropfenfreie Oberflächen. Ist die Note ≤ 4 , sind die Beläge und Tropfen auch außerhalb des Kastens deutlich zu erkennen, d.h. sie werden vom Verbraucher als störend wahrgenommen.

Die Bewertung der Trocknung (T) erfolgte durch Abzählen der einzelnen Wassertropfen auf dem Spülgut in o.g. Kasten. Die Bestnote 0 zeigt keine Tropfen an, andere Werte geben an, wieviele Tropfen auf dem Spülgut sichtbar sind. Die in der folgenden Tabelle an-

gegebenen Daten sind dabei die Mittelwerte aus jeweils 10 Geschirrtteilen, die in der betreffenden Maschinenbeladung enthalten waren.

	Glas	Edelstahl	Kunststoff	Porzellan
	KSE	KSE	KSE	KSE
ohne Klarspüler	3,5	4,0	3,7	5,7
mit 3 ml Klarspüler	5,5	5,0	4,2	6,7
mit 3,3g Klarspülpartikeln	5,5	5,2	4,8	7,4

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäßen Mittel durch den Einsatz der Klarspülerpartikel die Klarspüleistung der herkömmlichen Kombination aus Reinigungsmittel und separat zu dosierendem Klarspüler erreichen bzw. sogar übertreffen, obwohl die erfindungsgemäßen Partikel im Hauptspülgang bereits in der Maschine sind, also physikalisch und chemisch belastet werden.

Patentansprüche:

1. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Mittels an nichtionischen Tensiden 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.
2. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 5,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 17,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6,5 bis 15 und insbesondere von 7,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
3. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).
4. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthält, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.
5. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische Tenside der Formel



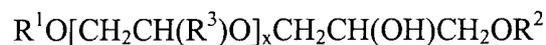
enthält, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen li-

nearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

6. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Nio- tenside der Formel



enthält, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, ali- phatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ste- hen, 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, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

7. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt von
- a) 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alko- hole,
 - b) 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppen- haltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).
8. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 8, enthaltend
- a) 1,5 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,

- b) 4,5 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole („Hydroxymischether“).
9. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen teilchenförmigen Klarspüler enthält, der bezogen auf sein Gewicht
- a) 20 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Trägermaterialien aus der Gruppe der Gerüststoffe,
- b) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside sowie
- c) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe, enthält.
10. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler als Trägerstoff(e) a) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Silikate in Mengen von 25 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.
11. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler als nichtionische Tenside b) Mischungen von alkoxylierten Alkoholen und Hydroxymischethern in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 11 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.
12. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler als weitere Wirk- und/oder Hilfsstoffe c) ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Farbstoffe, Duftstoffe, Entschäumer, Polymere, Belagsinhibitoren, Silberschutzmittel, Enzyme und/oder Mischungen hieraus in

Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, enthält.

13. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der teilchenförmige Klarspüler Teilchengrößen zwischen 400 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 600 und 1800 μm und insbesondere zwischen 800 und 1600 μm aufweist.
14. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 300 und 2500 μm und insbesondere zwischen 400 und 2000 μm aufweist.
15. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt.
16. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder Farb- und/oder Duftstoffe in Mengen von 25 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Mittels, enthält.
17. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger maschineller Geschirrspülmittel mit Klarspüleffekt, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein an sich bekanntes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel mit Klarspülerpartikeln aus
 - a) 20 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Trägermaterialien aus der Gruppe der Gerüststoffe,
 - b) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside sowie

c) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,

jeweils bezogen auf das Gewicht des teilchenförmigen Klarspülers, vermischt wird.

18. Methode zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß ein teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in den Hauptreinigungsgang der Maschine eingebracht wird.

19. Methode nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarspülgang der Maschine ohne den absichtlichen Zusatz weiteren Klarspülers durchgeführt wird.

20. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung teilchenförmiger maschineller Geschirrspülmittel, umfassend die Schritte

a) Kontaktieren des verschmutzten Spülguts mit einer wäßrigen Reinigungsflotte aus Wasser und dem teilchenförmigen maschinellen Geschirrspülmittel, wobei das teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel 5 bis 25 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält,

b) Abpumpen der Reinigungsflotte und Kontaktieren des Spülguts mit einem Klarspülgang.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Schritten a) und b) einer oder mehrere Zwischenspülgänge erfolgen.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) kein weiterer Klarspüler absichtlich zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/06 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5 453 216 A (KELLETT GEORGE W) 26 September 1995 (1995-09-26) claims examples column 4, line 58 -column 6, line 12 ---	1-3, 18-22 9-13,16
X	DE 196 03 760 A (HENKEL KGAA) 7 August 1997 (1997-08-07) claims 1-6 examples column 2, line 64 -column 3, line 45 ---	1-3,18, 20
X	GB 1 500 177 A (PROCTER & GAMBLE) 8 February 1978 (1978-02-08) claims 1-5 examples page 3, line 31 -page 5, line 49 ---	1,18
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2001

Date of mailing of the international search report

27/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/03084

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 826 768 A (HENKEL KGAA) 4 March 1998 (1998-03-04) claims 1,9,13 examples III,,VI ---	1,18
X	US 3 933 672 A (BARTOLOTTA GUISEPPE ET AL) 20 January 1976 (1976-01-20) example 9 ---	1,18
X	WO 96 29389 A (HENKEL KGAA) 26 September 1996 (1996-09-26) claims 1,2,4-7,10 examples ---	1,18
P,X	DE 199 14 364 A (HENKEL KGAA) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claims example page 10, line 56 -page 11, line 2 page 13, line 38 - line 54 ---	1-3, 18-22 9-17
A		
P,X	DE 199 14 363 A (HENKEL KGAA) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claims example page 10, line 16 - line 39 page 13, line 6 - line 15 ---	1-3, 18-22 9,11-17
A		
E	EP 1 103 599 A (HENKEL KGAA) 30 May 2001 (2001-05-30) claims 1-8,13-16,18 examples page 8, line 4 - line 27 page 11, line 22 - line 40 page 12, line 26 - line 29 ---	1-3,9, 10,12, 14-22
A	DE 197 38 866 A (HENKEL KGAA) 11 March 1999 (1999-03-11) claims -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 01/03084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5453216 A	26-09-1995	AU 2398395 A WO 9529982 A	29-11-1995 09-11-1995
DE 19603760 A	07-08-1997	AT 201713 T DE 59703675 D WO 9728245 A EP 0885289 A	15-06-2001 05-07-2001 07-08-1997 23-12-1998
GB 1500177 A	08-02-1978	US 4001132 A US 3925520 A BE 830267 A CA 1024461 A DE 2526378 A FR 2274680 A IT 1039018 B JP 51012804 A NL 7507134 A US B479969 I CA 1051744 A CA 1050380 A	04-01-1977 09-12-1975 16-12-1975 17-01-1978 02-01-1976 09-01-1976 10-12-1979 31-01-1976 19-12-1975 09-03-1976 03-04-1979 13-03-1979
EP 0826768 A	04-03-1998	DE 19631787 A	12-02-1998
US 3933672 A	20-01-1976	GB 1407997 A AT 391479 B AT 671973 A AU 5872173 A BE 803101 A CA 1004566 A CH 581186 A DE 2338468 A FI 58155 B FR 2194771 A IE 37960 B IT 995106 B JP 49085103 A NL 7310566 A, B, SE 414048 B ZA 7305089 A	01-10-1975 10-10-1990 15-10-1977 06-02-1975 01-02-1974 01-02-1977 29-10-1976 14-02-1974 29-08-1980 01-03-1974 23-11-1977 10-11-1975 15-08-1974 05-02-1974 07-07-1980 26-06-1974
WO 9629389 A	26-09-1996	DE 19509752 A AT 183230 T DE 59602716 D EP 0815196 A ES 2136391 T DE 59505132 D EP 0799302 A HU 77061 A, B SK 79897 A	19-09-1996 15-08-1999 16-09-1999 07-01-1998 16-11-1999 25-03-1999 08-10-1997 02-03-1998 04-02-1998
DE 19914364 A	05-10-2000	AU 4106700 A WO 0060047 A	23-10-2000 12-10-2000
DE 19914363 A	05-10-2000	AU 3430500 A WO 0060046 A	23-10-2000 12-10-2000
EP 1103599 A	30-05-2001	DE 19957262 A	31-05-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. tional Application No

PCT/EP 01/03084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19738866 A	11-03-1999	WO 9913035 A EP 1015538 A	18-03-1999 05-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03084

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/06 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 5 453 216 A (KELLETT GEORGE W) 26. September 1995 (1995-09-26) Ansprüche Beispiele Spalte 4, Zeile 58 -Spalte 6, Zeile 12 ---	1-3, 18-22 9-13,16
X	DE 196 03 760 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07) Ansprüche 1-6 Beispiele Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 45 ---	1-3,18, 20
X	GB 1 500 177 A (PROCTER & GAMBLE) 8. Februar 1978 (1978-02-08) Ansprüche 1-5 Beispiele Seite 3, Zeile 31 -Seite 5, Zeile 49 --- -/--	1,18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 826 768 A (HENKEL KGAA) 4. März 1998 (1998-03-04) Ansprüche 1,9,13 Beispiele III,,VI ---	1,18
X	US 3 933 672 A (BARTOLOTTA GUISEPPE ET AL) 20. Januar 1976 (1976-01-20) Beispiel 9 ---	1,18
X	WO 96 29389 A (HENKEL KGAA) 26. September 1996 (1996-09-26) Ansprüche 1,2,4-7,10 Beispiele ---	1,18
P,X	DE 199 14 364 A (HENKEL KGAA) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 18-22
A	Ansprüche Beispiel Seite 10, Zeile 56 -Seite 11, Zeile 2 Seite 13, Zeile 38 - Zeile 54 ---	9-17
P,X	DE 199 14 363 A (HENKEL KGAA) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 18-22
A	Ansprüche Beispiel Seite 10, Zeile 16 - Zeile 39 Seite 13, Zeile 6 - Zeile 15 ---	9,11-17
E	EP 1 103 599 A (HENKEL KGAA) 30. Mai 2001 (2001-05-30) Ansprüche 1-8,13-16,18 Beispiele Seite 8, Zeile 4 - Zeile 27 Seite 11, Zeile 22 - Zeile 40 Seite 12, Zeile 26 - Zeile 29 ---	1-3,9, 10,12, 14-22
A	DE 197 38 866 A (HENKEL KGAA) 11. März 1999 (1999-03-11) Ansprüche -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5453216 A	26-09-1995	AU 2398395 A WO 9529982 A	29-11-1995 09-11-1995
DE 19603760 A	07-08-1997	AT 201713 T DE 59703675 D WO 9728245 A EP 0885289 A	15-06-2001 05-07-2001 07-08-1997 23-12-1998
GB 1500177 A	08-02-1978	US 4001132 A US 3925520 A BE 830267 A CA 1024461 A DE 2526378 A FR 2274680 A IT 1039018 B JP 51012804 A NL 7507134 A US 8479969 I CA 1051744 A CA 1050380 A	04-01-1977 09-12-1975 16-12-1975 17-01-1978 02-01-1976 09-01-1976 10-12-1979 31-01-1976 19-12-1975 09-03-1976 03-04-1979 13-03-1979
EP 0826768 A	04-03-1998	DE 19631787 A	12-02-1998
US 3933672 A	20-01-1976	GB 1407997 A AT 391479 B AT 671973 A AU 5872173 A BE 803101 A CA 1004566 A CH 581186 A DE 2338468 A FI 58155 B FR 2194771 A IE 37960 B IT 995106 B JP 49085103 A NL 7310566 A, B, SE 414048 B ZA 7305089 A	01-10-1975 10-10-1990 15-10-1977 06-02-1975 01-02-1974 01-02-1977 29-10-1976 14-02-1974 29-08-1980 01-03-1974 23-11-1977 10-11-1975 15-08-1974 05-02-1974 07-07-1980 26-06-1974
WO 9629389 A	26-09-1996	DE 19509752 A AT 183230 T DE 59602716 D EP 0815196 A ES 2136391 T DE 59505132 D EP 0799302 A HU 77061 A, B SK 79897 A	19-09-1996 15-08-1999 16-09-1999 07-01-1998 16-11-1999 25-03-1999 08-10-1997 02-03-1998 04-02-1998
DE 19914364 A	05-10-2000	AU 4106700 A WO 0060047 A	23-10-2000 12-10-2000
DE 19914363 A	05-10-2000	AU 3430500 A WO 0060046 A	23-10-2000 12-10-2000
EP 1103599 A	30-05-2001	DE 19957262 A	31-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19738866 A	11-03-1999	WO 9913035 A EP 1015538 A	18-03-1999 05-07-2000
