

(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

20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/123452 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/39 (2006.01) C11D 1/14 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01) C11D 1/22 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) C11D 1/72 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/054380

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2012 (13.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 005 697.1 17. März 2011 (17.03.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EITING, Thomas
[DE/DE]; Im Besental 15, 40589 Düsseldorf (DE).
SENDOR-MÜLLER, Dorota [PL/DE]; Meyerhofstrasse
19, 40589 Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten
[DE/DE]; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).
BENDA, Konstantin [DE/DE]; Kronprinzenstr. 131,
40217 Düsseldorf (DE). KESSLER, Arnd [DE/DE];
Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE).
VOCKENROTH, Inga Kerstin [DE/DE]; Benroestr.
107, 40597 Düsseldorf (DE). SZEMAIT, Melanie

[DE/DE]; Obere Holtener Strasse 90a, 47167 Duisburg
(DE). SCHUL, Dominique [DE/DE]; Kölner Str. 7 A,
50226 Frechen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: DISHWASHING DETERGENTS

(54) Bezeichnung : GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to dishwashing detergents which contain at least one anionic surfactant having at least one sulfate or sulfonate group, bleaching agents and bleach activators and/or bleaching catalysts. Said detergents are characterised by having very good cleaning properties when used in a dishwashing machine, in particular with respect to bleachable stains, specifically tea-related stains.

(57) Zusammenfassung: Geschirrspülmittel, die anionische(s) Tensid(e) mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe, Bleichmittel sowie Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator enthalten, zeigen sehr gute Reinigungseigenschaften beim maschinellen Geschirrspülen, insbesondere in Bezug auf bleichbare Anschmutzungen, vor allem in Bezug auf Anschmutzungen durch Tee.



WO 2012/123452 A1

Geschirrspülmittel

Die vorliegende Anmeldung beschreibt Geschirrspülmittel sowie maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel zur Entfernung von Anschmutzungen beim maschinellen Geschirrspülen.

Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung erlangt. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tabletten, zunehmend jedoch auch in flüssiger Form angeboten.

Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungs- und Klarspüleistung dieser Mittel, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungs- und Klarspüleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird.

Dieser Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel mit verbesserten Reinigungseigenschaften gegenüber bleichbaren Anschmutzungen bereitzustellen. Zu den bleichbaren Anschmutzungen zählen hierbei insbesondere Anschmutzungen durch Tee oder pflanzliche Farbstoffe, beispielsweise aus Gemüse oder Obst. Diese verbesserten Reinigungseigenschaften sollten insbesondere auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, also in Reinigungsverfahren mit Spülflottentemperaturen von 50°C oder darunter, und/oder in kurz andauernden Reinigungsverfahren erzielt werden sollten.

Diese Aufgabe wurde durch ein Geschirrspülmittel gelöst, umfassend

- a) anionische(s) Tensid(e) mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe;
- b) Bleichmittel;
- c) Bleichkatalysator und/oder Bleichaktivator.

Im Stand der Technik wird generell bereits beschrieben, dass anionische Tenside zur Geschirreinigung eingesetzt werden können. Allerdings stellt ein allgemein bekanntes Problem bei anionischen Tensiden ihr Schaumbildungsverhalten dar. Aufgrund der Schaumbildung bei ihrem Einsatz kommt es zu einem Druckabfall in der Geschirrspülmaschine, was im Allgemeinen mit einer unzureichenden Reinigungsleistung verbunden ist. Aus diesem Grund wird üblicherweise auf

den Einsatz anionischer Tenside beim automatischen Geschirrspülen verzichtet.

Erfindungsgemäß wurde nun jedoch überraschenderweise festgestellt, dass die Reinigungsleistung von Bleichmittel enthaltenden Geschirrspülmitteln gegenüber bleichbaren Anschmutzungen durch den Zusatz von Tensiden mit Sulfat- und/oder Sulfonat-Gruppen gesteigert werden kann.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Geschirrspülmittel, das folgende Komponenten umfasst:

- a) anionische(s) Tensid(e) mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe;
- b) Bleichmittel;
- c) Bleichkatalysator und/oder Bleichaktivator.

Das anionische Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten, Alkansulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten. Bevorzugt sind hierbei C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Sulfate (FAS), z.B. Sulfopon K 35 (Cognis, Deutschland), sekundäre C₁₃-C₁₇-Alkansulfonate (SAS), z.B. Hostapur SAS 93 (Clariant, Deutschland), sowie lineare C8-C18-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat (LAS).

Erfindungsgemäß umfassen die Begriffe „Sulfat“ und „Sulfonat“ neben betreffenden anionischen Verbindungen, die in Form von Salzen vorliegen, auch die freien Säuren, also die entsprechenden Alkylschwefelsäuren bzw. Alkylsulfonsäuren.

Vorzugsweise ist das anionische Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, enthalten.

Als Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel vorzugsweise Sauerstoffbleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid.

Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6 und 15 Gew.-%.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichkatalysatoren handelt es sich vorzugsweise 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.

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

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

Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Bleichaktivatoren ergeben unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten Kohlenstoffatomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylen-diamine, wobei sich Tetraacetylenhildiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bleichaktivator einen Bleichaktivator aus der Gruppe der acetylierten Amine, vorzugsweise Tetraacetylenhildiamin (TAED), enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel handelt es sich vorzugsweise um ein festes Geschirrspülmittel. Unter einem „festen Geschirrspülmittel“ ist hierbei ein Geschirrspülmittel zu verstehen, das bei 25°C und einem Druck von 1 bar in festem Aggregatzustand vorliegt.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz der zuvor genannten festen Geschirrspülmittel, insbesondere in Gestalt eines zuvor genannten Formkörpers, insbesondere zur Entfernung, vor allem verbesserten Entfernung, von bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere von Anschmutzungen ausgewählt aus Anschmutzungen durch Tee oder pflanzliche Farbstoffe, vor allem Tee.

Das Geschirrspülverfahren wird vorzugsweise bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform dauert das Geschirrspülverfahren maximal 90 Minuten, insbesondere maximal 75 Minuten, besonders bevorzugt maximal 60 Minuten. In besonderen Ausführungsformen dauert das Geschirrspülverfahren maximal 50, 40 oder 30 Minuten.

Die vorliegende Anmeldung hat maschinelle Geschirrspülmittel zum Gegenstand. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise in Form eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette, vor. Sie können jedoch auch in Kombination mit anderen Angebotsformen, insbesondere in Kombination mit festen Angebotsformen wie Pulver, Granulaten oder Extrudaten oder in Kombination mit flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln vorliegen.

Bei dem Formkörper kann es sich beispielsweise auch um ein Granulat handeln, das in einem Beutel oder einer Gießform enthalten ist.

Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt sind insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, sind besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid.

Bei dem nichtionischen Tensid handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15, vorzugsweise von 15 bis 120, besonders bevorzugt von 20 bis 80, steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 16, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, zum Beispiel die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

Erfindungsgemäße maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass als schwachschäumendes nichtionisches Tensid ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$ eingesetzt wird, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, insbesondere 4 bis 16, Kohlenstoffatomen stehen, sind besonders bevorzugt.

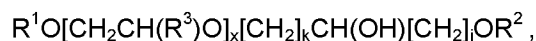
Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22

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 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Erfindungsgemäß sind weiterhin auch Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ bevorzugt, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten $[CH_2CH(CH_3)O]$ und $[CH_2CH_2O]$ randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

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

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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

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.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene 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.

Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;

Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und

M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



- R , R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CH}_2\text{CHR(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-CH}_2\text{CH(OH)-R}^2$, in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen $\text{HO-CHR-CH}_2\text{-OH}$ mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel

$R^1\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-R}^2$, in der

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-R}^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-R}^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-R}^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1\text{-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_y\text{O-R}^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern

aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

Insbesondere bevorzugt sind solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. 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, ist/sind besonders bevorzugt.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gew.-%-Verhältnis von anionischem Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe zu nichtionischem Tensid von 3:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 1:1,5.

Erfindungsgemäße Formkörper enthalten in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform Polyvinylpyrrolidon-Partikel. Diese Partikel erleichtern unter anderem den Zerfall der Formkörper und dienen insofern als Desintegrationshilfsmittel bzw. Tablettensprengmittel. Es hat sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft herausgestellt, Polyvinylpyrrolidon-Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150 µm, insbesondere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 110 bis 130 µm, einzusetzen.

Unter dem Begriff "mittlerer Teilchendurchmesser" bzw. „mittlerer Durchmesser“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der volumenmittlere D_{50} Teilchendurchmesser zu verstehen, der nach üblichen Verfahren bestimmt werden kann. Der volumenmittlere D_{50} Teilchendurchmesser ist derjenige Punkt in der Teilchengrößenverteilung, bei dem 50 Vol.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Vol.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser aufweisen. Die mittleren

Teilchendurchmesser können insbesondere mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden, die üblicherweise an verdünnten Suspensionen, die z.B. 0,01 bis 1 Gew.-% Partikel enthalten, durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt weisen die PVP-Partikel nicht nur einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150 μm , insbesondere von 110 bis 130 μm , auf, sondern darüber hinaus liegt die Teilchengröße der eingesetzten Partikel vorzugsweise vollständig in den angegebenen Intervallen. Dies wird dadurch sichergestellt, dass Korngrößenfraktionen mit den angegebenen Teilchengrößen, die durch ein Siebverfahren erhalten wurden, eingesetzt werden.

Die PVP-Partikel sind in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,3 bis 1,8 Gew.-%, enthalten.

Die Wirkung von Sprengmitteln besteht in der Regel darin, dass sie bei Wasserzutritt ihr Volumen vergrößern, wobei sich einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits aber auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Zusätzlich oder alternativ zu den PVP-Partikeln können auch weitere Sprengmittel in erfindungsgemäßen Formkörpern enthalten sein, beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme oder Carbonat in Kombination mit anderen organischen Säuren, synthetische Polymere oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate sowie Alginat oder Casein-Derivate. Weiterhin können als weitere Sprengmittel auch gasentwickelnde Brausesysteme eingesetzt werden. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzt, ist beispielsweise die Citronensäure.

Die weiteren Desintegrationshilfsmittel werden, sofern verwendet, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper außer den PVP-Partikeln keine weitere Desintegrationshilfsmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere der Reinigungsmitteltabletten, erfolgt bevorzugt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten wird das Vorgemisch in einer so genannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im Folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Die Minimierung von Gewichtsschwankungen kann auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinsätzen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Die zur Tablettierung vorgesehen Inhaltsstoffe können in Form eines gemeinsamen teilchenförmigen Vorgemisches zeitgleich oder in Form einzelner, separater Pulver oder Granulate zeitlich versetzt oder zeitgleich in die Matrize eingefüllt werden, wobei die Dosierung eines vorgefertigten teilchenförmigen Vorgemisches bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich erfindungsgemäß zur Herstellung der Formkörper eingesetzte Granulate besonders gut verpressen lassen. So können vorzugsweise unter Anwendung einer Presskraft von 40 bis 65 kN, besonders bevorzugt von 48 bis 60 kN, Kompaktate mit einer Härte im Bereich von 150 bis 250 N, insbesondere im Bereich von 200 bis 230 N erhalten werden, die darüber hinaus ein besonders gutes Rieserverhalten aufweisen. Die Granulate lassen sich somit vorzugsweise mit relativ geringer Presskraft zu Kompaktaten mit relativ hoher Härte verpressen, die darüber hinaus vorzugsweise ein sehr gutes Rieserverhalten aufweisen. Entsprechend ist es umgekehrt von Vorteil, dass zur Herstellung von Kompaktaten geringerer Härte vorzugsweise eine geringere Presskraft aufgewandt werden muss, als zur Herstellung üblicher Kompaktate.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als weiteren Bestandteil in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein anionisches Polymer. Bevorzugte anionische Polymere sind hierbei die copolymeren Polycarboxylate und die copolymeren Polysulfonate.

Der Gewichtsanteil des anionischen Polymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymere anionische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate ist ein besonders bevorzugter Gegenstand, da durch die hydrophobe Modifizierung der anionischen Copolymere eine Verbesserung der Klarspül- und Trocknungseigenschaften dieser Mittel bei gleichzeitig geringer Belagsbildung erreicht werden kann.

Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

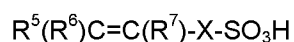
Bevorzugte copolymere Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

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

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

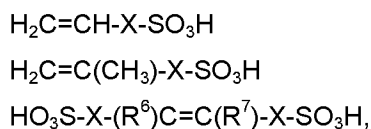
Als copolymere Polycarboxylate werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure 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.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propenyl-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfo-

propylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

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

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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- iii) nichtionische Monomer(e)

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O-

und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten zur Gewährleistung ihrer Reinigungswirkung weiterhin vorzugsweise Gerüststoff(e) und Enzym(e).

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel vorzugsweise einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil der Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, organische Cobuilder und Silikate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Phosphat. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

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.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in den maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt, so enthalten diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Citrate werden ebenso wie die Phosphate bevorzugt in Kombination mit Carbonaten und/oder Hydrogencarbonat eingesetzt. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind daher durch eine Gerüststoffkombination aus Phosphat und Carbonat/Hydrogencarbonat bzw. aus Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat gekennzeichnet (vgl. Tabelle 1a und 1b unten). Selbstverständlich sind jedoch auch Gerüststoffkombinationen aus Phosphat, Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat realisierbar.

Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

Als Gerüststoffe sind weiterhin 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.

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.

Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -

Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

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

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und β -Glucanasen.

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

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

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

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

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

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

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

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%; insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, anionische(s) Tensid(e) mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe, vorzugsweise ausgewählt aus Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten;
- b) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Natriumpercarbonat;
- c) 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-% Bleichkatalysator, insbesondere Mn-TACN;
- d) gegebenenfalls 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e), vorzugsweise der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von 15 bis 120, insbesondere von 20 bis 80, steht;

- e) gegebenenfalls 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionischen Polymers umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e).

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten

- a) 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, anionische(s) Tensid(e) ausgewählt aus Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere aus C_{12} - C_{18} -Fettalkohol-Sulfaten, sekundären C_{13} - C_{17} -Alkylsulfonaten und linearen C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonsäuren;
- b) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 15 Gew.-%, Natriumpercarbonat;
- c) 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-% Mn-TACN;
- d) 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von 15 bis 120, insbesondere von 20 bis 80, steht;

- e) gegebenenfalls 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionischen Polymers umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e).

Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten.

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, wobei das Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer

Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

- a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
- b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren sowie bei kurz andauernden Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden und/oder eine Zeitdauer von weniger als 90 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, insbesondere weniger als 45 Minuten aufweisen.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmitteltabletten können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
LAS oder SAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Percarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 5	Rezeptur 6	Rezeptur 7	Rezeptur 8
--------------	------------	------------	------------	------------

	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Percarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
LAS oder SAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Percarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B ²	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Percarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20

Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 17 [Gew.-%]	Rezeptur 18 [Gew.-%]	Rezeptur 19 [Gew.-%]	Rezeptur 20 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
LAS oder SAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 21 [Gew.-%]	Rezeptur 22 [Gew.-%]	Rezeptur 23 [Gew.-%]	Rezeptur 24 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ¹	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ³	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ^{1a}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
LAS oder SAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20

Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 29 [Gew.-%]	Rezeptur 30 [Gew.-%]	Rezeptur 31 [Gew.-%]	Rezeptur 32 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A ^{1a}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 33 [Gew.-%]	Rezeptur 34 [Gew.-%]	Rezeptur 35 [Gew.-%]	Rezeptur 36 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid B ^{2a}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
LAS, SAS oder FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 37 [Gew.-%]	Rezeptur 38 [Gew.-%]	Rezeptur 39 [Gew.-%]	Rezeptur 40 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid B ^{2b}	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Anionisches Copolymer C ^{3a}	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
LAS, SAS oder FAS	0,5 bis 20	2,5 bis 10	0,5 bis 20	2,5 bis 10
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20

Bleichkatalysator	0,001 bis 2	0,0025 bis 1	0,001 bis 2	0,0025 bis 1
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

- ¹ ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht;
- ^{1a} ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 80 steht;
- ² ein nichtionisches Tensid B der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, in der
- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - Alk für eine verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70; und
 - M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 , wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht
- ^{2a} ein nichtionisches Tensid B der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ eingesetzt wird, in der
- R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen
- ^{2b} ein nichtionisches Tensid B der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ eingesetzt wird, in der
- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 - R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen
- ³ ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate

- 3a ein anionisches Polymer C, umfassend
- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
 - iii) gegebenenfalls nichtionische Monomer(e).
- * „--“ bedeutet: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

LAS steht für eine lineare C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonsäure, SAS steht für ein sekundäres C₁₃-C₁₇-Alkansulfonat und FAS für ein C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Sulfat.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Reinigungsleistung beim maschinellen Geschirrspülen

Es wurde die Reinigungsleistung eines handelsüblichen automatischen Geschirrspülmittels, das Natriumpercarbonat als Bleichmittel und Mn-TACN als Bleichkatalysator enthält und dem unterschiedliche anionische Tenside zugegeben wurden, getestet. Zum Vergleich wurde die Reinigungsleistung des gleichen Geschirrspülmittels ohne anionisches Tensid überprüft.

Das Geschirrspülverfahren wurde in der Spülmaschine Bosch SMS86M12 DE/01 (Programm: 40°C, Wasserhärte 21°dH) durchgeführt. Die Geschirrspülmitteltablette wurde vor Beginn des Reinigungsprogramms in die Dosiervorrichtung gegeben.

Es wurden jeweils 3 Bestimmungen durchgeführt. Jeder Versuch wurde gezählt und am Ende der Mittelwert gebildet. Die schlechteste Note ist 0, die beste Note 10.

Die Reinigungsergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt:

	Tee
Geschirrspülmitteltablette, die Natriumpercarbonat und Mn-TACN enthält	5
+ 1g Sulfofon K 35	6,4
+ 1g Hostapur SAS 93	6,3
+ 2g Sulfofon K 35	6,3

Bei Sulfopon K35 handelt es sich um ein C12-C18-Fettalkohol-Sulfat (FAS), bei Hostapur SAS 93 um ein sekundäres C13-C17-Alkansulfonat (SAS).

Die Zugabe der anionischen Tenside vom Sulfat- und Sulfonat-Typ führt zu einer Verbesserung der Reinigungsleistung an Tee. Die Schaumbildung des anionischen Tensid in der Geschirrspülmaschine ist offensichtlich so gering, dass die Reinigungsleistung hierdurch nicht negativ beeinflusst wird.

Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Komponenten enthält
 - a) anionische(s) Tensid(e) mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe;
 - b) Bleichmittel;
 - c) Bleichkatalysator und/oder Bleichaktivator.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid ausgewählt ist aus Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Sulfaten, sekundären C₁₃-C₁₇-Alkansulfonaten und linearen C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, und vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, enthalten ist.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichmittel ausgewählt ist aus Sauerstoffbleichmitteln, insbesondere aus Natriumpercarbonat, und vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 4 bis 20 Gew.-%, vor allem 6 bis 15 Gew.-%, enthalten ist.
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus Mn-TACN und der Bleichaktivator ausgewählt ist aus TAED.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gestalt eines Formkörpers, insbesondere in Form eines Kompaktats, vor allem in Form einer Tablette, vorliegt.
6. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein nichtionisches Tensid in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 15 Gew.-% enthält, vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel

$$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2,$$
 in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von 15 bis 120, insbesondere von 20 bis 80, steht;

sowie aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4, vorzugsweise 2, Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

7. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es anionisches Polymer in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-% enthält, wobei das anionische Polymer vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolymere, umfassend
 - i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e),
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und
 - iii) gegebenenfalls nichtionische Monomer(e).
8. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Gerüststoff enthält, wobei der Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Salzen des Tripolyphosphats, der Kohlensäure und der Citronensäure sowie Mischungen davon.
9. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Einsatz kommt.
10. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere zur Entfernung von bleichbaren Ansammlungen, vorzugsweise zur Entfernung von Ansammlungen durch Tee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/39 C11D1/83 C11D17/00 C11D3/37 ADD. C11D1/14 C11D1/22 C11D1/72		
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) 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 694 29 930 T2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 7 November 2002 (2002-11-07) page 6, lines 1, 2; claims 1, 8 page 2, lines 22-24; examples VI-XI page 12, lines 9-13, 19-29 page 13, lines 10-12 -----	1-4,7-10
X	EP 0 554 943 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] UNILEVER NV [CH]; UNILEVER PLC [CH]) 11 August 1993 (1993-08-11) claims 1, 7-14; example 13 -----	1-4,7-10
X	US 5 747 438 A (MACBEATH FIONA SUSAN [GB]) 5 May 1998 (1998-05-05) column 8, line 61 - column 9, line 12; claims 1-5; example 1 ----- -/--	1-4,6-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report	
18 June 2012	22/06/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Loiselet-Taisne, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/054380

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 0 677 576 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18 October 1995 (1995-10-18) claims 1, 8, 12, 13; examples IA, IID-F; tables 1, 2 -----	1,3,7-10
X	GB 2 283 494 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 10 May 1995 (1995-05-10) claims; examples 1C, 2CE -----	1,3,4, 6-10
X	JP 2006 206893 A (LION CORP) 10 August 2006 (2006-08-10) paragraphs [0054] - [0056]; example 3; table -----	1-4,7-10
X	JP 2005 239809 A (KAO CORP) 8 September 2005 (2005-09-08) paragraphs [0110] - [0132]; claims 1-4 -----	1-4,7-10
X	JP 2003 213295 A (LION CORP) 30 July 2003 (2003-07-30) paragraphs [0026] - [0027], [0037] - [0040]; claim 1; examples; tables -----	1-4,6-10
A	WO 00/50551 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; KLUESENER BERNARD WILLIAM [US]; SCHEPER WILLIAM) 31 August 2000 (2000-08-31) page 9, paragraph 1; claims 1-5 page 16 - page 17 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/054380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69429930	T2	07-11-2002	CA 2176697 A1 29-06-1995
			CN 1138346 A 18-12-1996
			CN 1352235 A 05-06-2002
			DE 69429930 D1 28-03-2002
			DE 69429930 T2 07-11-2002
			ES 2173173 T3 16-10-2002
			JP 3474192 B2 08-12-2003
			JP H09507509 A 29-07-1997
			WO 9517495 A1 29-06-1995
EP 0554943	A2	11-08-1993	CA 2088230 A1 04-08-1993
			DE 69319158 D1 23-07-1998
			DE 69319158 T2 29-10-1998
			EP 0554943 A2 11-08-1993
			ES 2118181 T3 16-09-1998
			JP 5271690 A 19-10-1993
			JP 8030199 B 27-03-1996
			NO 930342 A 04-08-1993
US 5747438	A	05-05-1998	NONE
EP 0677576	A2	18-10-1995	CA 2145104 A1 14-10-1995
			EP 0677576 A2 18-10-1995
GB 2283494	A	10-05-1995	AU 7974494 A 23-05-1995
			CA 2175330 A1 11-05-1995
			EP 0726937 A1 21-08-1996
			GB 2283494 A 10-05-1995
			WO 9512656 A1 11-05-1995
JP 2006206893	A	10-08-2006	NONE
JP 2005239809	A	08-09-2005	NONE
JP 2003213295	A	30-07-2003	NONE
WO 0050551	A1	31-08-2000	AT 324426 T 15-05-2006
			AU 2990000 A 14-09-2000
			CA 2369120 A1 31-08-2000
			DE 60027549 T2 26-04-2007
			EP 1155105 A1 21-11-2001
			JP 2002537484 A 05-11-2002
			MX PA01008526 A 04-06-2002
			WO 0050551 A1 31-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054380

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/39 C11D1/83 C11D17/00 C11D3/37 ADD. C11D1/14 C11D1/22 C11D1/72		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 694 29 930 T2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 6, Zeilen 1, 2; Ansprüche 1, 8 Seite 2, Zeilen 22-24; Beispiele VI-XI Seite 12, Zeilen 9-13, 19-29 Seite 13, Zeilen 10-12 -----	1-4,7-10
X	EP 0 554 943 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] UNILEVER NV [CH]; UNILEVER PLC [CH]) 11. August 1993 (1993-08-11) Ansprüche 1, 7-14; Beispiel 13 -----	1-4,7-10
X	US 5 747 438 A (MACBEATH FIONA SUSAN [GB]) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Spalte 8, Zeile 61 - Spalte 9, Zeile 12; Ansprüche 1-5; Beispiel 1 ----- -/--	1-4,6-10
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 18. Juni 2012		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/06/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 677 576 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18. Oktober 1995 (1995-10-18) Ansprüche 1, 8, 12, 13; Beispiele IA, IID-F; Tabellen 1, 2 -----	1,3,7-10
X	GB 2 283 494 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 10. Mai 1995 (1995-05-10) Ansprüche; Beispiele 1C, 2CE -----	1,3,4, 6-10
X	JP 2006 206893 A (LION CORP) 10. August 2006 (2006-08-10) Absätze [0054] - [0056]; Beispiel 3; Tabelle -----	1-4,7-10
X	JP 2005 239809 A (KAO CORP) 8. September 2005 (2005-09-08) Absätze [0110] - [0132]; Ansprüche 1-4 -----	1-4,7-10
X	JP 2003 213295 A (LION CORP) 30. Juli 2003 (2003-07-30) Absätze [0026] - [0027], [0037] - [0040]; Anspruch 1; Beispiele; Tabellen -----	1-4,6-10
A	WO 00/50551 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; KLUESENER BERNARD WILLIAM [US]; SCHEPER WILLIAM) 31. August 2000 (2000-08-31) Seite 9, Absatz 1; Ansprüche 1-5 Seite 16 - Seite 17 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/054380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69429930	T2	07-11-2002	CA 2176697 A1 29-06-1995
			CN 1138346 A 18-12-1996
			CN 1352235 A 05-06-2002
			DE 69429930 D1 28-03-2002
			DE 69429930 T2 07-11-2002
			ES 2173173 T3 16-10-2002
			JP 3474192 B2 08-12-2003
			JP H09507509 A 29-07-1997
			WO 9517495 A1 29-06-1995
EP 0554943	A2	11-08-1993	CA 2088230 A1 04-08-1993
			DE 69319158 D1 23-07-1998
			DE 69319158 T2 29-10-1998
			EP 0554943 A2 11-08-1993
			ES 2118181 T3 16-09-1998
			JP 5271690 A 19-10-1993
			JP 8030199 B 27-03-1996
			NO 930342 A 04-08-1993
US 5747438	A	05-05-1998	KEINE
EP 0677576	A2	18-10-1995	CA 2145104 A1 14-10-1995
			EP 0677576 A2 18-10-1995
GB 2283494	A	10-05-1995	AU 7974494 A 23-05-1995
			CA 2175330 A1 11-05-1995
			EP 0726937 A1 21-08-1996
			GB 2283494 A 10-05-1995
			WO 9512656 A1 11-05-1995
JP 2006206893	A	10-08-2006	KEINE
JP 2005239809	A	08-09-2005	KEINE
JP 2003213295	A	30-07-2003	KEINE
WO 0050551	A1	31-08-2000	AT 324426 T 15-05-2006
			AU 2990000 A 14-09-2000
			CA 2369120 A1 31-08-2000
			DE 60027549 T2 26-04-2007
			EP 1155105 A1 21-11-2001
			JP 2002537484 A 05-11-2002
			MX PA01008526 A 04-06-2002
			WO 0050551 A1 31-08-2000