

(19)



(11)

EP 2 115 113 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.11.2012 Patentblatt 2012/48

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) C11D 1/72 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07847827.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/063331

(22) Anmeldetag: **05.12.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/095563 (14.08.2008 Gazette 2008/33)

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

DETERGENT

DÉTERGENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **06.02.2007 DE 102007006629**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.2009 Patentblatt 2009/46

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)

- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
- **KESSLER, Arnd**
40789 Monheim am Rhein (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)
- **DÜFFELS, Arno**
40479 Düsseldorf (DE)
- **HOLDERBAUM, Thomas**
40723 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 113 070 EP-A- 1 721 962
WO-A-96/00277 WO-A-97/49792
WO-A-2007/052064 DE-A1- 10 104 470
US-A- 5 279 756 US-A- 5 308 532
US-A- 6 162 259

EP 2 115 113 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei völlig frei von Speiseresten sein sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0003] Moderne maschinelle Geschirrspülmittel erfüllen diese Anforderungen durch die Integration reinigender, pflegender, wasserenthärtender und klarspülaktiver Wirkstoffe und sind dem Verbraucher beispielsweise als "2in1"- oder "3in1" Geschirrspülmittel bekannt. Als für den Reinigungs- wie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die für den privaten Endverbraucher vorgesehenen maschinellen Geschirrspülmittel Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte. Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

[0004] Während die Phosphate also im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des Umweltschutzes jedoch nicht unproblematisch, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

[0005] Als Phosphat-Ersatz- oder -austauschstoffe werden in Textilwaschmitteln neben Nitrilotriessigsäure vor allem Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe) eingesetzt. Diese Substanzen sind jedoch für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln aus verschiedenen Gründen nicht geeignet. Als Alternative zu den Alkalimetallphosphaten in maschinellen Geschirrspülmitteln werden daher in der Literatur eine Reihe von Ersatzstoffen diskutiert, von denen die Citrate besonders hervorzuheben sind.

[0006] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die neben einem Citrat weiterhin Carbonate, Bleichmittel und Enzyme enthalten, werden beispielsweise in den europäischen Patenten EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) und EP 692 020 B1 (Henkel KGaA) beschrieben.

[0007] Eine weitere Alternative zu den Alkalimetallphosphaten, die als alleiniger Gerüststoff vorzugsweise jedoch in Kombination mit Citraten eingesetzt wird, ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA). MGDAhaltige maschinelle Geschirrspülmittel werden beispielsweise in dem europäischen Patent EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) oder in der europäischen Patentanmeldung EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser) beschrieben. Weitere relevante Dokumente sind US 5279756 und US 5308532.

[0008] Trotz der bisherigen Bemühungen ist es den Herstellern maschineller Geschirrspülmittel bisher nicht gelungen, Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die hinsichtlich ihrer Reinigungs- und Klarspüleistung sowie insbesondere auch ihrer belagsinhibierenden Leistung phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar sind oder diese gar übertreffen. Eine solche Leistungsgleichheit ist jedoch Voraussetzung für die erfolgreiche Markteinführung phosphatfreier Reinigungsmittel, da sich die überwiegende Zahl der Endverbraucher trotz breiter öffentlicher Diskussion umweltpolitischer Themen stets gegen ein ökologisch vorteilhaftes Produkt entscheiden wird, wenn dieses hinsichtlich seines Preises und/oder seiner Leistung nicht dem Marktstandard entspricht.

[0009] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungsleistung als auch in Bezug auf seine Klarspülergebnisse und seine Leistung bezüglich der Belagsinhibierung mit herkömmlichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft.

[0010] Es wurde festgestellt, dass maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Gerüststoff und Bleichmittel weiterhin auch spezifische nichtionische Tenside und spezifische hydrophob modifizierte Copolymere aufweisen auch ohne Zusatz von Alkalimetallphosphaten eine hervorragende Belagsinhibierung sowie Reinigungs- und Klarspüleistung aufweisen

[0011] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

iii) gegebenenfalls weitere Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0012] Ein erster wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel ist das hydrophob modifizierte Copolymer a), umfassend die Monomere i) und ii).

[0013] Als Monomere i) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0014] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0015] Besonders bevorzugte Carboxylgruppen-haltige Monomere i) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, -Chloroacrylsäure, -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

[0016] Als nichtionische Monomere ii) werden Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt. Besonders bevorzugte derartige Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohe-

5 xen, 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-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, -Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- -Olefin, 2-Styrol, -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, Methacrylsäureesterarylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

10 **[0017]** Als besonders wirkungsvoll in Bezug auf optimale Belagsinhibierung, Reinigungs- und Klarspülergebnisse haben sich bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel erwiesen, bei denen der Gewichtsanteil des Copolymers a) 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 15 und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

15 **[0018]** Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) 4 bis 18 Gew.-% Copolymer umfassend

20 i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

25 ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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

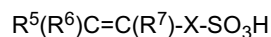
30 b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- 35 - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

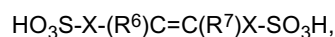
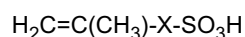
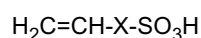
40 **[0019]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer d) neben den Monomeren i) und ii) weiterhin ein drittes Monomer iii) aus der Gruppe der Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere.

[0020] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



45 bevorzugt, in der R⁵ bis R⁷ 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- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)₂-.

50 **[0021]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

[0022] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0023] 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.

[0024] 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 $g\cdot mol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $g\cdot mol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $g\cdot mol^{-1}$ aufweisen.

[0025] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen 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

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^4 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

iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

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

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0026] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside der allgemeinen $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

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

[0027] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel weisen einen Gewichtsanteil dieses nichtionischen Tensids b) von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% auf.

[0028] Als besonders vorteilhaft in Bezug auf die Reinigungs- und Klarspüleleistung haben sich nichtionische Tensid

b) die allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-R^2$ erwiesen, in der

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

[0029] Besonders bevorzugt werden dabei maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest CH_2CH_2 und A' für einen Rest $-CH_2CH_2-CH_2$ oder $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 2 und 40 steht, während x für Werte zwischen 0,5 und 2 steht.

[0030] Bevorzugt werden dabei insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäß bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Silikate, Carbonate und organischen Co-builder.

[0034] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und weitere organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0035] 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.

[0036] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich als die in Kombination mit den spezifischen hydrophob modifizierten Copolymeren und den spezifischen nichtionischen Tensiden in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspüleistung und Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

[0037] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0038] Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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

iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0039] Mit Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$, 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.

[0040] 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.

[0041] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten 2 bis 15 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% Silikat(e).

[0042] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] Geeignet sind weiterhin copolymere 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.

[0046] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0047] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

[0048] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0049] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, Gerüststoff, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ 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 -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

ii) Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H-, - CH_3 oder - C_2H_5 steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus - CH_2 -, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe - CH_2CH_2 -, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -, - $\text{CH}_2\text{-CH}$

(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,

- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

5 **[0050]** Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, sowie weiterhin

10 a) Copolymer umfassend

- i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R¹ bis R³ 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R¹ bis R³ 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 steht
- iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0051] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische 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-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0052] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich Bleichaktivatoren enthalten. 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 werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0053] Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0054] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt 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.

[0055] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-

1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0056] 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.

[0057] 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 bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0058] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Bleichwirkung von Bleichkatalysatoren aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe durch den Zusatz hydrophob modifizierter Säure-haltiger Copolymere gesteigert werden kann.

[0059] Ein bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein phosphat-freies, Bleichmittel-haltiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, in der R¹ bis R³ 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

iii) gegebenenfalls weitere Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können;

c) Citrat

d) Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe

[0060] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Bleichkatalysator	0,01 bis 3	0,02 bis 2	0,02 bis 2	0,02 bis 1
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
¹ Copolymer umfassend i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH ₃ oder -C ₂ H ₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH ₂ -, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 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 iii) gegebenenfalls weitere Monomere ² nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der - R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C ₆₋₂₄ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₃), -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₂ -CH ₃) stehen, - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können				

[0061] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich einen Komplexbildner, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder Methylglycindiessigsäure (MGDA).

[0062] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere 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), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) (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 enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0063] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

[0064] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0065] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Besonders bevorzugt werden solche maschinellen Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate sowohl 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) als auch Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von HEDP zu DTPMP zwischen 20:1 und 1:20, vorzugsweise zwischen 15:1 und 1:15 und insbesondere zwischen 10:1 und 1:10 beträgt.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Gewichtsanteil des/der Phosphonate(s) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels geringer als der Gewichtsanteil des/der Polymere(s) a). Mit anderen Worten werden solche Mittel besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis des Gewichtsanteils von Polymer a) zum Gewichtsanteil des Phosphonats 200:1 bis 2:1, bevorzugt 150:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 100:1

bis 2:1, ganz besonders bevorzugt 80:1 bis 3:1 und insbesondere 50:1 bis 5:1 beträgt.

[0067] Der Gewichtsanteil dieser Komplexbildner, insbesondere die Summe der Gewichtsanteile von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Methylglycindiessigsäure (MGDA) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

[0068] Phosphatfreie maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0069] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Phosphonat	2 bis 8	2 bis 8	2 bis 8	2 bis 8
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

¹Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

iii) gegebenenfalls weitere Monomere

²nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

[0070] Bevorzugt werden außerdem phosphatfreie maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
- iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 2 bis 8 Gew.-% eines Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

[0071] Ganz besonders bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel enthaltend

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% eines Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

[0072] Neben den weiter oben beschriebenen Inhaltsstoffen wie Gerüststoff, dem Bleichmittel, dem nichtionischen Tensid, dem Copolymer a) und den Komplexbildnern enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Polymere, der Enzyme, der Korrosionsinhibitoren, Duft- oder Farbstoffe.

[0073] Zur Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere zählen beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0074] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen

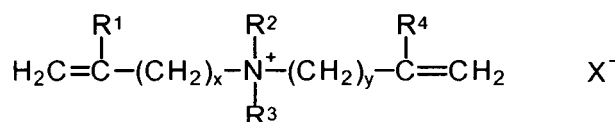
Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0075] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf.

[0076] Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0077] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens, eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

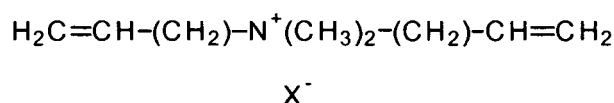
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

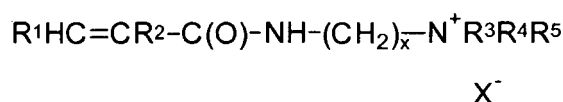
[0078] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

[0079] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2 und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechende Monomereinheit der Formel



werden im Falle von X = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

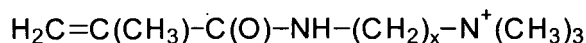
[0080] Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$,

-CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0081] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ für H und R², R³, R⁴ und R⁵ für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



X⁻

werden im Falle von X= Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) bezeichnet.

[0082] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0083] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)-acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinylessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0084] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/-Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0085] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0086] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl-(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)-acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0087] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogranulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0088] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Rei-

nigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0089] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0090] 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.

[0091] 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.

[0092] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0093] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0094] 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).

[0095] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören 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 versetzt.

[0096] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0097] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0098] 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.

[0099] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0100] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Carbonat/ Hydrogencarbonat	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40
Silikat	0 bis 15	0 bis 15	0 bis 15	0,1 bis 10
Phosphonat	0 bis 14	0 bis 14	0 bis 14	2 bis 8
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Bleichkatalysator	0,01 bis 3	0,02 bis 2	0,02 bis 2	0,02 bis 1
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
¹ Copolymer umfassend i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH ₃ oder -C ₂ H ₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH ₂ -, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 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 iii) gegebenenfalls weitere Monomere ² nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der - R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C ₆₋₂₄ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₃), -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -, -CH ₂ -CH(CH ₂ -CH ₃) stehen, - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können				

[0101] Ganz besonders bevorzugt werden daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

c) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym

[0102] Ganz besonders bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) Copolymer umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

[0103] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

[0104] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0105] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0106] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn²⁺) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise

zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0107] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders 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. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden.

[0108] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletten Sprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

[0109] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

[0110] Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

[0111] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

[0112] Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

[0113] Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tabletten-desintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens aus zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogen-carbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

[0114] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0115] Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0116] 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 mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0117] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in fester oder flüssiger Form konfektioniert

aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0118] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0119] Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden 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, werden besonders bevorzugt.

[0120] Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0124] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. 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.

[0125] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Klarspülwirkung aus. Die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels als Klarspülmittel beim maschinellen Geschirrspülen ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Beispiele

[0126] In einem ersten Reinigungsversuch wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine mit 21 g eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels E2 bzw. 21 g des Phosphat-freien Maschinengeschirrspülmittels E1 bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült.

[0127] Die Zusammensetzung der eingesetzten Geschirrspülmittel kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Rohstoff	E1	E2
Citrat	23	23
MGDA	8,0	8,0
Copolymer ¹	12,0	12,0
HEDP	2,0	2,0
Soda	28,0	28,0
Natriumpercarbonat	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4
Protease	2,0	2,0
Amylase	1,8	1,8
Nichtionisches Tensid ²	5,0	--
Nichtionisches Tensid ³	--	5,0

EP 2 115 113 B1

(fortgesetzt)

Rohstoff	E1	E2
Misc	Add 100	Add 100
¹ hydrophob modifiziertes Copolymer ² Polyalkoxylierter Fettalkohol der allgemeinen Formel $C_{12-18}-(EO)_{1-6}-(PO)_{1-6}-(EO)_{1-6}-(PO)_{1-6}-OH$ ³ Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{6-24}-CH(OH)$ $CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$		

[0128] Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	E1	E2
Reinigungsergebnis	8,0	8,2
Klarspülergebnis	Glas 1,0 Edelstahl 2,2 Plastik 3,2	Glas 8,0 Edelstahl 9,0 Plastik 6,3

[0129] Bewertungsskala Reinigung: 10 = keine Verunreinigung bis 0 = starke Verunreinigung (Mittelwert über sieben spezifische Anschmutzungen)

Bewertungsskala Klarspülen: 10 = keine Tropfenbildung bis 0 = starke Tropfenbildung;

Patentansprüche

1. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

- i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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 R^4 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
- iii) gegebenenfalls weitere Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des Copolymers a) 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 15 und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

3. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer a) als Monomere iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% beträgt.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat enthält.

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin einen Komplexbildner, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und/oder Methylglycindiessigsäure enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)\text{C=C}(R^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C(O)O-}$ und $-\text{C(O)-NH-}$, und R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)\text{C=C}(R^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C(O)O-}$ und $-\text{C(O)-NH-}$, und R^4 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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

11. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz maschineller Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

Claims

1. A phosphate-free automatic dishwashing agent which contains builder, bleaching agent, and furthermore

a) copolymer comprising

i) monomers from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids

ii) monomers of the general formula $R^1(R^2)\text{C=C}(R^3)\text{-X-R}^4$, in which R^1 to R^3 mutually independently denote -H, $-\text{CH}_3$ or $-\text{C}_2\text{H}_5$, X denotes an optionally present spacer group which is selected from $-\text{CH}_2-$, $-\text{C(O)O-}$ and $-\text{C(O)-NH-}$, and R^4 denotes a straight-chain or branched saturated alkyl residue with 2 to 22 carbon atoms or denotes an unsaturated, preferably aromatic residue with 6 to 22 carbon atoms,

iii) optionally further monomers

b) nonionic surfactant of the general formula $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in which

- R^1 denotes a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C_{6-24} alkyl or alkenyl residue;

- R^2 denotes a linear or branched hydrocarbon residue with 2 to 26 carbon atoms;

- A, A', A'' and A''' mutually independently denote a residue from the group comprising $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$,

- w, x, y and z denote values between 0.5 and 120, wherein x, y and/or z may also be 0.

2. The automatic dishwashing agent as claimed in claim 1, wherein the proportion by weight of copolymer a) amounts to 4 to 18 wt.%, preferably 6 to 15 and in particular 6 to 12 wt.%.

3. The phosphate-free automatic dishwashing agent as claimed in either of the preceding claims, wherein the copolymer a) contains monomers containing sulfonic acid groups as the monomers iii).

4. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims, wherein the proportion by weight of the nonionic surfactant b) amounts to 1 to 10 wt.%, preferably 2 to 8 wt.% and in particular 3 to 6 wt.%.

5. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims, wherein the nonionic surfactant b) has the general formula $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$, in which

- R^1 denotes a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C_{6-24} alkyl or alkenyl residue;

- R^2 denotes a linear or branched hydrocarbon residue with 2 to 26 carbon atoms;

- A denotes a residue from the group comprising CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, and
- w denotes values between 1 and 120, preferably 10 to 80, in particular 20 to 40.

6. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims, wherein it contains 5 to 60 wt.%, preferably 10 to 50 wt.% and in particular 15 to 40 wt.% of citrate.

7. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims, wherein it contains 1 to 20 wt.%, preferably 2 to 15 wt.% and in particular 4 to 12 wt.% of sodium percarbonate.

8. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims, wherein it further contains a complexing agent, preferably 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and/or methylglycinediacetic acid.

9. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims which contains

a) copolymer comprising

- i) monomers from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids
- ii) monomers of the general formula $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$, in which R^1 to R^3 mutually independently denote -H, $-\text{CH}_3$ or $-\text{C}_2\text{H}_5$, X denotes an optionally present spacer group which is selected from $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ and $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, and R^4 denotes a straight-chain or branched saturated alkyl residue with 2 to 22 carbon atoms or denotes an unsaturated, preferably aromatic residue with 6 to 22 carbon atoms

b) nonionic surfactant of the general formula $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-\text{R}^2$, in which

- R^1 denotes a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C_{6-24} alkyl or alkenyl residue;
- R^2 denotes a linear or branched hydrocarbon residue with 2 to 26 carbon atoms;
- A denotes a residue from the group comprising CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, and
- w denotes values between 1 and 120, preferably 10 to 80, in particular 20 to 40

c) 10 to 50 wt. % of citrate

d) 2 to 15 wt.% of sodium percarbonate

e) 2 to 8 wt.% of a complexing agent from the group comprising 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and methylglycinediacetic acid.

10. The automatic dishwashing agent as claimed in any one of the preceding claims which contains

a) copolymer comprising

- i) monomers from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids
- ii) monomers of the general formula $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$, in which R^1 to R^3 mutually independently denote -H, $-\text{CH}_3$ or $-\text{C}_2\text{H}_5$, X denotes an optionally present spacer group which is selected from $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ and $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, and R^4 denotes a straight-chain or branched saturated alkyl residue with 2 to 22 carbon atoms or denotes an unsaturated, preferably aromatic residue with 6 to 22 carbon atoms

b) nonionic surfactant of the general formula $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-\text{R}^2$, in which

- R^1 denotes a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C_{6-24} alkyl or alkenyl residue;
- R^2 denotes a linear or branched hydrocarbon residue with 2 to 26 carbon atoms;
- A denotes a residue from the group comprising CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, and
- w denotes values between 1 and 120, preferably 10 to 80, in particular 20 to 40

c) 10 to 50 wt. % of citrate

d) 2 to 15 wt.% of sodium percarbonate

e) 2 to 8 wt.% of a complexing agent from the group comprising 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and methylglycinediacetic acid;

f) 1.0 to 6 wt. % of enzyme.

11. A method for washing dishes in a dishwashing machine using automatic dishwashing agents as claimed in any one of claims 1 to 10.

12. The method as claimed in claim 11, wherein no additional water softener and no additional rinse aid is dispensed into the interior of the dishwashing machine in the course of the washing method.

Revendications

1. Agent sans phosphates pour le lavage mécanique de la vaisselle, comprenant un builder, un agent de blanchiment et en outre :

a) un copolymère comprenant :

- i) des monomères choisis parmi le groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés ;
- ii) des monomères répondant à la formule générale $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, dans laquelle les résidus R^1 à R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe $-CH_3$ ou un groupe $-C_2H_5$, X représente un groupe faisant office d'espaceur présent de manière facultative, qui est choisi parmi un groupe $-CH_2-$, un groupe $-C(O)O-$ et un groupe $-C(O)-NH-$, et R^4 représente un résidu alkyle saturé à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 22 atomes de carbone ou représente un résidu insaturé de préférence aromatique contenant de 6 à 22 atomes de carbone ;
- iii) de manière facultative, d'autres monomères ;

b) un agent tensioactif non ionique répondant à la formule générale $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, dans laquelle

- R^1 représente un résidu alkyle ou alcényle en C_6-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou une, respectivement plusieurs fois insaturé ;
- R^2 représente un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié contenant de 2 à 26 atomes de carbone ;
- A, A', A'' et A''' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un résidu choisi parmi le groupe comprenant : un groupe $-CH_2CH_2$, un groupe $-CH_2CH_2-CH_2$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)$, un groupe $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, un groupe $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$;
- w, x, y et z représentent des valeurs entre 0,5 et 120, x, y et/ou z pouvant également être égaux à 0.

2. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la fraction pondérale du copolymère a) s'élève de 4 à 18 % en poids, de préférence de 6 à 15 et en particulier de 6 à 12 % en poids.

3. Détergent sans phosphates pour lave-vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le copolymère a) contient, à titre de monomères iii), des monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques.

4. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fraction pondérale de l'agent tensioactif non ionique b) s'élève de 1 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 8 % en poids et en particulier de 3 à 6 % en poids.

5. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent tensioactif non ionique b) présente la formule générale $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, dans laquelle :

- R^1 représente un résidu alkyle ou alcényle en C_6-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou une, respectivement plusieurs fois insaturé ;
- R^2 représente un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié contenant de 2 à 26 atomes de carbone ;
- A représente un résidu choisi parmi le groupe comprenant un groupe CH_2CH_2 , un groupe $-CH_2CH_2-CH_2$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)$, et
- w représente des valeurs entre 1 et 120, de préférence de 10 à 80, en particulier de 20 à 40.

6. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient de 5 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 % en poids et en particulier de 15 à 40 % en poids de citrate.

7. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids et en particulier de 4 à 12 % en poids de percarbonate de sodium.

8. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un agent complexant, de préférence l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique et/ou l'acide méthylglycinediacétique.

9. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant

a) un copolymère comprenant :

- i) des monomères choisis parmi le groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés ;
- ii) des monomères répondant à la formule générale $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, dans laquelle les résidus R^1 à R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe $-CH_3$ ou un groupe $-C_2H_5$, X représente un groupe faisant office d'espaceur présent de manière facultative, qui est choisi parmi un groupe $-CH_2-$, un groupe $-C(O)O-$ et un groupe $-C(O)-NH-$, et R^4 représente un résidu alkyle saturé à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 22 atomes de carbone ou représente un résidu insaturé de préférence aromatique contenant de 6 à 22 atomes de carbone ;

b) un agent tensioactif non ionique répondant à la formule générale $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, dans laquelle

- R^1 représente un résidu alkyle ou alcényle en C_6-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou une, respectivement plusieurs fois insaturé ;
- R^2 représente un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié contenant de 2 à 26 atomes de carbone ;
- A représente un résidu choisi parmi le groupe comprenant : un groupe $-CH_2CH_2$, un groupe $-CH_2CH_2-CH_2$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)$; et
- w représente des valeurs entre 1 et 120, de préférence de 10 à 80, en particulier de 20 à 40 ;

c) de 10 à 50 % en poids de citrate ;

d) de 2 à 15 % en poids de percarbonate de sodium ;

e) de 2 à 8 % en poids d'un agent complexant choisi parmi le groupe comprenant l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique et l'acide méthylglycinediacétique.

10. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant

a) un copolymère comprenant :

- i) des monomères choisis parmi le groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés ;
- ii) des monomères répondant à la formule générale $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, dans laquelle les résidus R^1 à R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe $-CH_3$ ou un groupe $-C_2H_5$, X représente un groupe faisant office d'espaceur présent de manière facultative, qui est choisi parmi un groupe $-CH_2-$, un groupe $-C(O)O-$ et un groupe $-C(O)-NH-$, et R^4 représente un résidu alkyle saturé à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 22 atomes de carbone ou représente un résidu insaturé de préférence aromatique contenant de 6 à 22 atomes de carbone ;

b) un agent tensioactif non ionique répondant à la formule générale $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, dans laquelle

- R^1 représente un résidu alkyle ou alcényle en C_6-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou une, respectivement plusieurs fois insaturé ;
- R^2 représente un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié contenant de 2 à 26 atomes de carbone ;
- A représente un résidu choisi parmi le groupe comprenant : un groupe $-CH_2CH_2$, un groupe $-CH_2CH_2-CH_2$, un groupe $-CH_2-CH(CH_3)$; et
- w représente des valeurs entre 1 et 120, de préférence de 10 à 80, en particulier de 20 à 40 ;

c) de 10 à 50 % en poids de citrate ;

d) de 2 à 15 % en poids de percarbonate de sodium ;

e) de 2 à 8 % en poids d'un agent complexant choisi parmi le groupe comprenant l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-

EP 2 115 113 B1

diphosphonique et l'acide méthylglycinediacétique ;
f) de 1,0 à 6 % en poids d'enzyme.

5 11. Procédé pour le lavage de lave-vaisselle dans un lave-vaisselle, dans lequel on met en oeuvre l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

10 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'**on n'introduit de manière dosée aucun adoucisseur d'eau supplémentaire et aucun agent de rinçage supplémentaire à l'intérieur du lave-vaisselle au cours du processus de lavage.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 662117 B1 **[0006]**
- EP 692020 B1 **[0006]**
- EP 906407 B1 **[0007]**
- EP 1113070 A2 **[0007]**
- US 5279756 A **[0007]**
- US 5308532 A **[0007]**