

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/77139 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/06, 17/00, 3/36
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04969
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2000 (31.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 26 378.7 10. Juni 1999 (10.06.1999) DE
- (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: ALBERS, Thomas; Schüttenwall 17, D-45721 Haltern (DE). BLUM, Helmut; Bertha-von-Sutner-Strasse 30, D-40595 Düsseldorf (DE). HÄRER, Jürgen; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:**  
— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 00/77139 A1

(54) Title: MACHINE DISHWASHING DETERGENTS CONTAINING SPECIAL PHOSPHATES

(54) Bezeichnung: MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT SPEZIELLEN PHOSPHATEN

(57) Abstract: The invention relates to detergents which are used for machine dishwashing and which are advantageous with regard to resistance to hydrolysis, stability in storage, and to performance when they contain phosphates with nitrogenous cations, especially pentaguanidinium triphosphate and/or penta[(3-amino-5-alkyl-1,2,4-triazole)-ium]triphosphate.

(57) Zusammenfassung: Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen weisen bezüglich der Hydrolyse- und Lagerstabilität und der Leistung Vorteile auf, wenn sie Phosphate mit stickstoffhaltigen Kationen, insbesondere Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat, enthalten.

## **„Maschinelle Geschirrspülmittel mit speziellen Phosphaten“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, die Phosphatbuilder enthalten.

Phosphate als Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln sind lange bekannt und weisen Vorteile wie gute Komplexierungseigenschaften für Schwermetalle und Härtebildner sowie eine Unterstützung der Reinigungsleistung auf. Während sich in Textilwaschmitteln zum Teil Gerüststoffkombinationen auf der Basis von Zeolithen und/oder Silikaten etabliert haben, sind Phosphate auf dem Gebiet der maschinellen Reinigung von Geschirr nach wie vor die wichtigsten Builder.

Das technisch wichtigste und auf dem Gebiet der Reinigungsmittel am weitesten verbreitete Phosphat ist das Natriumtriphosphat, korrekt Pentanatriumtriphosphat. Es kommt in zwei wasserfreien kristallinen und einer hydratisierten Form vor. Von den kristallinen Formen wird eine als „Phase II“ bezeichnet, die die Niedrigtemperaturform ist, während das „Phase I“-Triphosphat bei Temperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur (ca. 420 °C) stabil ist. Neben Natriumphosphaten haben auch die teureren Kaliumphosphate eine gewisse Bedeutung, da sie leichter löslich und aktiver sind.

Ein Problem, das bei der Verwendung von Phosphaten in Geschirrspülmitteln auftritt, ist der Aktivitätsverlust bei Lagerung. Die bekannten Phosphate erleiden in den Mitteln und bei Anwendung eine mehr oder weniger starke Hydrolyse, die unter anderem von der Lagertemperatur, dem Wassergehalt und dem pH-Wert der Mittel abhängt. Maschinelle Geschirrspülmittel lassen sich unabhängig von ihrer Darbietungsform in technischem Maßstab nicht vollkommen wasserfrei herstellen, so daß ein gewisser Verlust an Phosphat-Aktivität in Kauf genommen werden muß. Während die Hydrolyse bei festen

Anbietungsformen wie Pulvern, Granulaten, Extrudaten, Schuppen, Pellets oder Tabletten von der Rezepturseite geduldet werden kann, stellt dies bei flüssigen oder gelförmigen Darbietungsformen ein deutliches Problem dar, das die Lagerstabilität der Mittel negativ beeinflusst. In flüssigen Formulierungen ist ein Zusatz von Wasser aber oftmals unvermeidlich, um die Wirkung von Verdickern, die ihrerseits zur Sedimentationsstabilisierung notwendig sein können, zu entfalten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Phosphatbuilder bereitzustellen, die sich wie die bekannten Builder in maschinelle Geschirrspülmittel unabhängig von deren Darbietungsform einarbeiten lassen. Die bereitzustellenden Builder sollten eine höhere Hydrolysestabilität aufweisen und den Mitteln insgesamt eine höhere Lagerstabilität und Leistungsvorteile verleihen. Insbesondere die Einarbeitung der Builder in flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sollte ohne Hydrolyseprobleme möglich sein, selbst wenn die Mittel wasserbasiert sein sollten.

Es wurde nun gefunden, daß Phosphate, die stickstoffhaltige Kationen enthalten, als Builder für maschinelle Geschirrspülmittel vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, wobei mindestens eines der in den Mitteln enthaltenen Phosphate stickstoffhaltige Kationen enthält.

Der Begriff „stickstoffhaltige Kationen“ kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung positiv geladene Ionen, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten. Dabei können prinzipiell sämtliche stickstoffhaltige Kationen eingesetzt werden. Kationen, in denen die positive Ladung durch Protonierung bzw. Quaternierung eines Stickstoffatoms erzeugt wurde, sind dabei bevorzugt. Die Ladung der stickstoffhaltigen Kationen kann ein- oder mehrfach positiv sein, wobei neben den zweifach positiv geladenen Ionen insbesondere die einfach positiv geladenen Kationen bevorzugt sind.

Ein Phosphat, das stickstoffhaltige Kationen enthält, kann weitere Kationen enthalten. Neben den sogenannten „sauen“ Salzen, die noch acide Wasserstoffatome aufweisen, sind auch Salze mit mehreren unterschiedlichen Kationen im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar. Im Falle des Ammoniumions als Beispiel für ein stickstoffhaltiges Kation sind beispielsweise die Ammoniumphosphate erfindungsgemäß geeignet:

Ammoniumphosphate ist dabei die Sammelbezeichnung für die Ammonium-Salze der verschiedenen Phosphorsäuren. Die drei Orthophosphate gehen beim Erhitzen unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe in Polyphosphorsäure über.

Primäres Ammoniumphosphat (Ammoniumdihydrogenphosphat),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , erhält man, wenn Ammoniakwasser so lange mit Phosphorsäure neutralisiert wird, bis Methylorange gerade von Gelb nach Rot umschlägt. Es bildet farblose, wasserlösliche Kristalle.

Sekundäres Ammoniumphosphat (Diammoniumhydrogenphosphat),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , erhält man in Form farbloser, gut wasserlöslicher Kristalle als grobkristallinen Niederschlag beim Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas in die gekühlte Lösung von primärem Ammoniumphosphat.

Tertiäres Ammoniumphosphat (Triammoniumphosphat),  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man, wenn auf das sekundäre Phosphat gasförmiges Ammoniak einwirkt; es ist jedoch in festem Zustand instabil u. zerfällt unter  $\text{NH}_3$ -Abgabe.

Zu Ammoniumpolyphosphaten  $[(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  mit  $n=20-1000$ , MG. ca. 2000-100000] gelangt man durch vorsichtige Kondensation der Orthophosphate in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre bei 200–400°C. Die Polyphosphate sind weiße, schwach sauer reagierende, wasserunlösliche Produkte.

Anstelle von Wasserstoff können erfindungsgemäß einsetzbare Ammoniumphosphate auch Alkalimetalle, insbesondere Natrium und/oder Kalium, oder andere stickstoffhaltige Kationen oder deren Mischungen enthalten.

Vorteilhaft ist allerdings, wenn das Phosphat, das stickstoffhaltige Kationen enthält, ausschließlich solche Kationen enthält. Hierbei ist entweder möglich, Salze aus Phosphatanionen und verschiedenen stickstoffhaltigen Kationen zu synthetisieren, es können aber auch Salze einfacher Ordnung, die nur aus einer Sorte von Kationen und Phosphatanionen aufgebaut sind, eingesetzt werden. Letztere sind erfindungsgemäß

bevorzugt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der in den Mitteln enthaltenen Phosphate ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich zu den Phosphaten mit stickstoffhaltigen Kationen weitere Phosphate enthalten. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. „Kaliumtripolyphosphat“) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kaliumsalze) der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ\text{C}$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $253^\circ\text{C}$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliummetaphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei, mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ\text{C}$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ\text{C}$

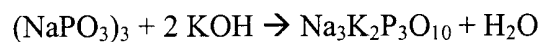
unter Verlust von 5 H<sub>2</sub>O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 35°C unter Verlust von 5 H<sub>2</sub>O), wird bei 100°C wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> über. Dinatriumphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm<sup>-3</sup> und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) eine Dichte von 2,536 gcm<sup>-3</sup> aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm<sup>-3</sup>, hat einen Schmelzpunkt von 1340°C und ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 988°C, auch 880°C angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 94°C unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200°C oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm<sup>-3</sup> dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25°C 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumcatenaphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

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



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtriphosphat, Kaliumtriphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtriphosphat und Natriumkaliumtriphosphat oder Mischungen aus Kaliumtriphosphat und Natriumkaliumtriphosphat oder Gemische aus Natriumtriphosphat und Kaliumtriphosphat und Natriumkaliumtriphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

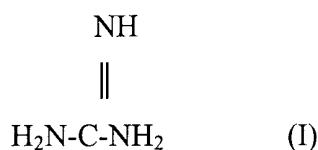
Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, den Anteil an den vorstehend genannten Phosphaten ohne stickstoffhaltige Kationen bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphaten gering zu halten, beispielsweise unter 50 Gew.-%, vorzugsweise unter 25 Gew.-% und insbesondere unter 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphaten. Mittel, bei denen sämtliche der in den Mitteln enthaltenen Phosphate stickstoffhaltige Kationen enthalten, sind dabei besonders bevorzugt.

Auch bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, Phosphate einzusetzen, die ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthalten. Mittel, bei denen sämtliche der in den Mitteln enthaltenen Phosphate ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthalten, sind daher besonders bevorzugt.

Als stickstoffhaltige Kationen in den Phosphaten, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, eignen sich erfindungsgemäß Kationen, die Stickstoffatome aufweisen. Bevorzugt ist, wenn die positive Ladung durch Protonierung oder Quaternierung des Stickstoffatoms hervorgerufen wird. Dementsprechend sind folgende Ionen als Kationen in den Phosphaten besonders bevorzugt:

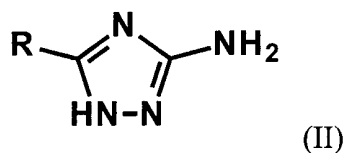
Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), Hydrazinium ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ ), Iminium ( $\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{NH}_2^+$ ), Pyridinium ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ ) sowie ihre Mischungen und Derivate. Mittel, in denen das/die Phosphat(e) als stickstoffhaltige Kationen solche aus der Gruppe Ammonium, Hydrazinium, Iminium, Pyridinium, sowie ihrer Derivate und Mischungen enthalten, sind demnach bevorzugt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes stickstoffhaltiges Kation ist das Guanidinium-Ion, das durch Protonierung von Guanidin erhältlich ist. Guanidin läßt sich durch die Formel I beschreiben:



und kommt in Form farbloser, in Alkohol und Wasser leichtlöslicher, hygroskopischer Kristalle in den Handel, die bei ca. 50°C schmelzen und an der Luft Kohlendioxid anziehen. Seine wäßrigen Lösungen reagieren stark alkalisch und bilden mit einem Äquivalent Säure gut kristallisierende Salze. Das Kation des stark alkalischen Guanidins, das Guanidinium-Ion  $(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}^+$ , ist durch Resonanz stabilisiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten Phosphat(e), das/die als stickstoffhaltiges Kation das Guanidiniumion enthalten. Solche Guanidiniumphosphate sind beispielsweise  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]_2\text{HPO}_4$ ,  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]_3\text{PO}_4$ ,  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , wobei die Wasserstoffatome und/oder einige der Guanidiniumionen auch durch Alkalimetall, insbesondere Natrium und/oder Kalium, ersetzt sein können.

Ein weiteres, im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzendes Phosphat mit stickstoffhaltigen Kationen besitzt als Kation protonierte 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole. Besonders bevorzugt werden hierbei die 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre Salze der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt, wobei die Protonierung an der Aminogruppe erfolgt und das Kation durch Resonanz stabilisiert ist. Der Rest R kann aus linearen oder verzweigten Alkylresten ausgewählt werden. Bevorzugte Reste R sind lineare Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, so daß bevorzugte 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol-Kationen aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: 3-Amino-5-methyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-ethyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-propyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-butyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-pentyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-hexyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-heptyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-octyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-nonyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-decyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-undecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-dodecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-tridecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-tetradecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-pentadecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-hexadecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-heptadecyl-1,2,4-triazolium, 3-Amino-5-octadecyl-1,2,4-

triazolium. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das/die Phosphat(e) als stickstoffhaltiges Kation das (3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium-Ion enthalten, wobei als Alkylreste lineare C<sub>1-18</sub>-Alkylreste unter besonderer Bevorzugung von Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decylresten im Molekül bevorzugt sind.

Die vorstehend genannten Kationen sind Bestandteil von Phosphaten. In diesen Salzen sind Phosphatanionen enthalten, welche in großer Vielfalt existieren. Der Begriff „Phosphate“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren. Bei den anorganischen Phosphaten kennt man die sich von der Orthophosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ableitenden primären Ortho-Phosphate der allgemeinen Formel M<sup>I</sup>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bzw. M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; diese sind in Wasser alle löslich und reagieren sauer. Werden zwei Wasserstoff-Atome der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Metall ersetzt, so erhält man die sekundären Ortho-Phosphate der allgemeinen Formel M<sup>I</sup><sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> bzw. M<sup>II</sup>HPO<sub>4</sub>; von diesen lösen sich nur die Alkalisalze (leicht) in Wasser, die Lösungen reagieren nahezu neutral. Werden alle 3 Wasserstoff-Atome von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Metall ersetzt, so bilden sich tertiäre Ortho-Phosphate der allgemeinen Formel M<sup>I</sup><sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. M<sup>II</sup><sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; diese sind – mit Ausnahme der leichtlöslichen, alkalisch reagierenden Alkalisalze – in Wasser praktisch unlöslich, in starken Säuren dagegen meist löslich und verändern sich beim Glühen nicht. Von den sauren Salzen der Orthophosphorsäure leitet sich die umfangreiche Gruppe der beim Erhitzen durch Wasseraustritt entstehenden kondensierten Phosphate ab, die sich wiederum in Metaphosphate (systematische Bezeichnung: cyclo-Polyphosphate) und Polyphosphate (systematische Bezeichnung: catena-Polyphosphate) unterteilen lassen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phosphate solche aus der Gruppe der Ortho-, Pyro-, Meta- und Polyphosphate unter besonderer Bevorzugung der Tripolyphosphate, enthalten.

Faßt man das vorstehend zu den bevorzugten Kationen und zu den bevorzugten Phosphatanionen Gesagte zusammen, so ergeben sich für die vorliegende Erfindung besonders geeignete Phosphate. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und

optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, die Pentaguanidiniumtriphosphat enthalten.

Pentaguanidiniumtripolyphosphat,  $[(H_2N)_3C]_5P_3O_{10}$ , wurde weiter oben beschrieben. Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können dabei in jeder Angebotsform bereitgestellt werden, d.h. beispielsweise als Pulver, Granulat, Extrudat, Schuppen, Perlen, Plättchen, als kompakter Formkörper (Tablette), als Flüssigkeit, oder Gel. Je nach Konfektionierung und speziellem Anforderungsprofil können diese Mittel das Pentaguanidiniumtriphosphat in variierenden Mengen enthalten. Bevorzugte Mittel enthalten Pentaguanidiniumtriphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, die Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat enthalten.

Auch die Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphate,  $[RC_2N_4H_4]_5P_3O_{10}$ , wurden vorstehend beschrieben. Auch bei Einsatz dieser Phosphate kann jede Angebotform realisiert werden und der Gehalt der Mittel an Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphaten variieren. Bevorzugte Mittel enthalten Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

Wie bereits vorstehend erwähnt, sind bestimmte Alkylreste bevorzugt. Besonders bevorzugte Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylrest in den Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphaten ausgewählt ist aus der Gruppe der Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decylreste.

Zusätzlich zu den Phosphaten mit stickstoffhaltigen Kationen und optional eingesetzten weiteren Phosphaten können die erfindungsgemäßen Mittel zum maschinellen

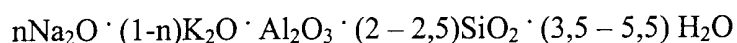
Geschirrspülen weitere Inhaltsstoffe enthalten. Aus der Gruppe der Gerüststoffe sind hier insbesondere Silikate und Carbonate, aber auch die Zeolithe, zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben.

Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallinat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie

Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

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

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

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

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

Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative

Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

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

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

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

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

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

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

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

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9-10) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz 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.

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

Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Tenside, der Enzyme, der Korrosionsinhibitoren sowie der Farb- und Duftstoffe wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Wichtige Vertreter aus den genannten Substanzklassen werden nachstehend beschrieben.

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

Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimido-peroxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycaprinsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%,

besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen

Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acyylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in speziellen Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), der N-Acyylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate,

insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

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

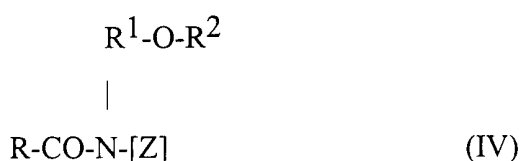
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen

und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

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



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

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Neben den reinen nichtionischen Tensiden können selbstverständlich auch andere Stoffe aus der Gruppe der ionischen Tenside, beispielsweise der Anion- oder Kationtenside, in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln enthalten sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel enthalten Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Zur Entfernung bestimmter Verschmutzungen ist der Zusatz von Enzymen oder Enzymmischungen zu Reinigungsmitteln vorteilhaft. Je nach Konfektionierung können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel Enzyme, vorzugsweise in Form fester oder flüssiger Enzymzubereitungen enthalten. Die in festen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen optional einzusetzenden Enzyme sind dabei vorzugsweise handelsübliche feste Enzymzubereitungen.

Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen in Wasch- und Reinigungsmitteln gehören Lipasen, Cellulasen, Amylasen und Proteasen. Darüber hinaus werden auch Hemicellulasen, Peroxidasen und Pectinasen in Spezialprodukten eingesetzt. In Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen sind insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen von Bedeutung. Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen

oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Protease und/oder Amylase enthalten.

Üblicherweise werden die Enzyme für den Einsatz in Pulverprodukten oder Tabletten in einer granulierten und verkapselten Form hergestellt und dem Reinigungsmittel in dieser Form zugegeben. In wasserhaltigen flüssigen Reinigungsmitteln würden sich diese granulierten und verkapselten Enzyme auflösen weshalb in der Regel hier der Einsatz flüssiger Enzymkonzentrate bevorzugt ist. Solche Flüssigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor. Der Einsatz solcher Flüssigenzymzubereitungen ist in erfindungsgemäßen flüssigen oder gelförmigen Reinigungsmitteln bevorzugt.

Bevorzugte Flüssigproteasen sind z.B. Savinase<sup>®</sup> L, Durazym<sup>®</sup> L, Esperase<sup>®</sup> L, und Everlase<sup>®</sup> der Fa. Novo Nordisk, Optimase<sup>®</sup> L, Purafect<sup>®</sup> L, Purafect<sup>®</sup> OX L, Properase<sup>®</sup> L der Fa. Genencor International, und BLAP<sup>®</sup> L der Fa. Biozym Ges.m.b.H..

Bevorzugte Amylasen sind Termamyl<sup>®</sup> L, Duramyl<sup>®</sup> L, und BAN<sup>®</sup> der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl<sup>®</sup> WL und Purafect<sup>®</sup> HPAm L der Fa. Genencor International.

Bevorzugte Lipasen sind Lipolase<sup>®</sup> L, Lipolase<sup>®</sup> ultra L und Lipoprime<sup>®</sup> L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax<sup>®</sup> L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z.B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der

vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens 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 Übergangmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Bevorzugte Mittel enthalten zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu

behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Wie bereits ausgeführt, können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in den unterschiedlichsten Angebotsformen bereitgestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich neben Pulvern und Granulaten dabei insbesondere Reinigungsmittelformkörper als geeignete Angebotsform erwiesen. Diese Reinigungsmittelformkörper können sämtliche der vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe enthalten, wobei die vorstehend genannten bevorzugten Ausführungsformen analog gelten. Die nachstehenden Angaben zu den erfindungsgemäßen Formkörpern wurden verbal auf die besonders bevorzugten Phosphate gerichtet, um Redundanzen zu vermeiden, sie sind aber nicht darauf beschränkt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Reinigungsmittel, enthaltend Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, die Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

Diese Formkörper lassen sich durch herkömmliche Tablettiertechnologie aus entsprechend zusammengesetzten teilchenförmigen Vorgemischen herstellen. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper ist man nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich ein Reinigungsmittelformkörper auch so gestalten, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch nicht oder nur leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt

nach jeder Vorgemisch-Zugabe optional eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

Selbstverständlich ist man bei der Herstellung mehrphasiger Formkörper nicht an einen Schichtaufbau gebunden, vielmehr lassen sich auch Kern/Manteltableten, Ringkerntableten oder Punkttableten herstellen, wenn mehrphasige Formkörper hergestellt werden sollen. Durch die Mehrphasigkeit können aus der Aufteilung bestimmter Inhaltsstoffe auf die einzelnen Phasen bzw. Schichten Vorteile erzielt werden. So sind beispielsweise Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen eine Schicht des Formkörpers ein oder mehrere Bleichmittel und die andere Schicht ein oder mehrere Enzyme enthält. Nicht nur diese Trennung von Bleichmittel und Enzymen kann Vorteile bringen, auch die Trennung von Bleichmitteln und optional einzusetzenden Bleichaktivatoren kann vorteilhaft sein, so daß erfindungsgemäße Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, bei denen eine Schicht des Formkörpers ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält. Neben der Trennung von Inhaltsstoffen kann auch die Menge eines Inhaltsstoffs, der in beiden Schichten enthalten ist, unterschiedlich sein. Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Mehrphasen-Formkörper die genannten Phosphate mit stickstoffhaltigen Kationen in allen Phasen in gleicher Menge enthalten, es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gehalt der Phasen an Phosphaten unterschiedlich ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß er aus mehreren Phasen, vorzugsweise Schichten, besteht, wobei der Gehalt der einzelnen Phasen an Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, unterschiedlich ist.

Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis maximal zweischichtige Formkörper bevorzugt, d.h. es sind Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die eine Zweischichttablette darstellen. Analog zu den vorstehenden Ausführungen ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch formgebendes Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Vorgemisch

Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, enthält.

Analog zu den Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern ist auch der Einsatz weiterer Inhaltsstoffe auf das erfindungsgemäße Verfahren zu übertragen. Neben sämtlichen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen tablettenförmigen Reinigungsmittel insbesondere Desintegrationshilfsmittel enthalten, um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Sprengmittel" 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.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 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. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

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. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu\text{m}$ . Die

vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel<sup>®</sup> TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, 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 Formkörpergewicht.

Die Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper werden in pulverförmiger oder vorgranulierter Form zu einem zu verpressenden Vorgemisch vermengt, das anschließend verpreßt wird. Hierbei ist es von besonderem Vorteil, wenn das Vorgemisch bestimmte Bedingungen erfüllt. In bevorzugten Verfahren weist das Vorgemisch beispielsweise ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l auf. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren weist das Vorgemisch zusätzlich Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, auf.

Auch die weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht werden, wozu auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weg befördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig

festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können. Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

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

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holland Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Reinigungsmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Geschirrspülmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Reinigungsmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Reinigungsmittelformkörpers kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich

wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich neben Pulvern, Granulaten und den vorstehend beschriebenen Reinigungsmitteltabletten insbesondere flüssige maschinelle Geschirrspülmittel als geeignete Angebotsform erwiesen. Diese Reinigungsmittelflüssigkeiten oder -gele können sämtliche der vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe enthalten, wobei die vorstehend genannten bevorzugten Ausführungsformen analog gelten. Die nachstehenden Angaben zu den erfindungsgemäßen flüssigen maschinellen Geschirrspülmitteln wurden verbal wiederum auf die besonders bevorzugten Phosphate gerichtet, um Redundanzen zu vermeiden, sie sind aber nicht darauf beschränkt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen, enthaltend neben weiteren optional einzusetzenden Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen

- a) 10 bis 90 Gew.-% Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat und
- b) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer nichttensidischer, wasserlöslicher, flüssiger Bindemittel
- c) 0 bis 40 Gew.-% Wasser.

Pentaguanidiniumtriphosphat und Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat wurden weiter oben ausführlich beschrieben. Bezüglich bevorzugter Alkylreste und bevorzugter weiterer Inhaltsstoffe kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden. Der Begriff „nichttensidisches Bindemittel“ charakterisiert im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Bindemittel, die nicht zur Klasse der Tenside gehören. „Wasserlösliche“ Bindemittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Bindemittel, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind. Der Begriff „flüssiges Bindemittel“ schließlich bezieht sich auf den Aggregatzustand des

Bindemittels bei 25°C und 1013,25 mbar. Stoffe, die erst bei höheren Temperaturen schmelzen oder erweichen, sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht einsetzbar.

Allgemein wird an die erfindungsgemäß in den Reinigungsmittelzusammensetzungen enthaltenen Bindemittel lediglich das Anforderungsprofil gestellt, daß sie bei Raumtemperatur (und Normaldruck) flüssig sind, sich mit Wasser vollständig mischen und nicht zur Stoffgruppe der Tenside zählen. Aus der Vielzahl der einsetzbaren Bindemittel haben sich insbesondere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat als geeignete Bindemittel erwiesen. Reinigungsmittelzusammensetzungen, die als nichttensidische, wasserlösliche, flüssige Bindemittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat enthalten, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel V



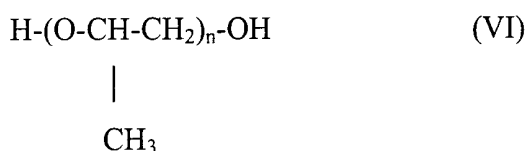
genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Maßgeblich bei der Bewertung, ob ein Polyethylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, ist dabei der Aggregatzustand des PEG bei Raumtemperatur, d.h. der Erstarrungspunkt des PEG muß unter 25°C liegen. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 200, PEG 300, PEG 400 und PEG 600 einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl  $n$  in der oben genannten Formel I entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 erfindungsgemäß einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax<sup>®</sup> PEG 200 (Union Carbide), Emkapol<sup>®</sup> 200 (ICI Americas), Lipoxol<sup>®</sup> 200 MED (HÜLS America), Polyglycol<sup>®</sup> E-200 (Dow Chemical), Alkapol<sup>®</sup> PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol<sup>®</sup> E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird mit besonderem Vorzug PEG 400 eingesetzt, das gegebenenfalls mit anderen der vor- und nachstehend genannten Bindemitteln gemischt werden kann. Bevorzugte Mittel weisen einen Gehalt an PEG 400 auf, der 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% betragen kann.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei  $n$  Werte zwischen 1 (Propylenglycol, siehe unten) und ca. 12 annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit  $n=2, 3$  und  $4$  in Formel VI.

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei 18,2°C erstarrt. Glycerin war

ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am  $\text{WO}_3$ -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Glycerin ein besonders bevorzugt einzusetzendes Bindemittel. Der Gehalt bevorzugter wäßriger Reinigungsmittelzusammensetzungen an Glycerin beträgt 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit  $\text{CO}_2$  zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von  $1,398 \text{ gcm}^{-3}$ , die bei  $125\text{-}130^\circ\text{C}$  ( $0,15 \text{ mbar}$ ) siedet.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von  $1,113 \text{ gcm}^{-3}$  aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei  $-11,5^\circ\text{C}$ , die Flüssigkeit siedet bei  $198^\circ\text{C}$ . Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte  $1,0597 \text{ gcm}^{-3}$ , die bei  $-32^\circ\text{C}$  erstarrt und bei  $214^\circ\text{C}$  siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte  $1,0381 \text{ gcm}^{-3}$  darstellt, die bei  $-60^\circ\text{C}$  erstarrt und bei  $188^\circ\text{C}$  siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt. 1,2-Propandiol ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls ein bevorzugt einzusetzendes Bindemittel. Insbesondere Mischungen aus 1,2-Propandiol und PEG bzw. aus 1,2-Propandiol und Glycerin oder Mischungen aus 1,2-Propandiol und PEG und Glycerin sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Bindemittelgemische.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von  $1,2057 \text{ gcm}^{-3}$ , der Schmelzpunkt liegt bei  $-49^\circ\text{C}$ , der Siedepunkt bei  $242^\circ\text{C}$ . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und  $\text{CO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  und 80 bar zugänglich.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Bindemittel ist das Glycerin. Reinigungsmittelzusammensetzungen, die als nichttensidische, wasserlösliche, flüssige Bindemittel Glycerin in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, enthalten, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Die flüssigen erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen können Wasser in Mengen bis zu 40 Gew.-% enthalten. In Abhängigkeit von Art und Menge der übrigen Inhaltsstoffe kann dieser Wassergehalt im oberen oder im unteren Bereich der genannten Grenzen liegen. Sind beispielsweise Bleichmittel in den flüssigen Reinigungsmitteln enthalten, wird aus Gründen der Lagerstabilität der Wassergehalt eher niedrig gewählt werden. Sollen hohe Mengen an Feststoffen absetzstabil suspendiert werden, ist oft ein Zusatz von Verdickungsmitteln wünschenswert, die wiederum eine bestimmte Menge Wasser benötigen, um ihre Wirkung zu entfalten. Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, daß dickflüssige Reinigungsmittel auch ohne Wasserzusatz formuliert werden können, da die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphate mit stickstoffhaltigen Kationen in nichtwäßrigen Lösungs- oder Bindemitteln auch ohne Wasserspuren verdickbare Systeme liefern. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind

daher flüssige nichtwäßrige Reinigungsmittelzusammensetzungen, enthaltend neben weiteren optional einzusetzenden Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen

- a) 20 bis 50 Gew.-% Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat,
- b) 1 bis 50 Gew.-% Glycerin,
- c) 0 bis 40 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycols sowie
- d) 0 bis 20 Gew.-% 1,2-Propandiol
- e)  $\leq 2$  Gew.-% freies Wasser.

Der Begriff „freies Wasser“ kennzeichnet den Wassergehalt der Mittel, der nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser gebunden ist, d.h. in den Mitteln als Bestandteil der Flüssigkeitsmatrix vorliegt. Dieser liegt erfindungsgemäß bei 2 Gew.-% oder darunter, vorzugsweise unter 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung. Durch einen entsprechenden Gehalt an freiem Wasser gekennzeichnete Reinigungsmittelzusammensetzungen sind demnach bevorzugt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein. Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Carbonaten und/oder an Silikaten gebundenem Wasser in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wasserhaltige Flüssigkeiten eingesetzt werden, sofern durch die Zugabe eines „inneren Trockenmittels“, beispielsweise einer hydratisierbaren Substanz in nicht-hydratisierter Form, der Gehalt an freiem Wasser unter dem genannten Grenzwert gehalten wird.

Insbesondere im Hinblick auf die Leistung der flüssigen erfindungsgemäßen Reinigungsmittel und auf deren physikalische (Absetzverhalten) und chemische

(Bleichmittel-Zersetzung) Stabilität werden Produkte bereitgestellt, die hohe Leistung mit hoher Lager- und Transportstabilität verbinden. So ist die Inkorporation von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren wo gewünscht problemlos möglich, und eine gute Reinigungsleistung wird auch ohne den Einsatz hoher Tensidmengen erreicht. Die erfindungsgemäß bevorzugte Flüssigmatrix aus Glycerin und optional bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycolen, die optional durch Diole weiter ergänzt werden kann, wobei 1,2-Propandiol besonders geeignet ist, liefert hierbei ausgezeichnete Ergebnisse.

Neben den vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzungen zur Einstellung einer eventuell gewünschten höheren Viskosität Viskositätsregler bzw. Verdickungsmittel enthalten. Hierbei sind sämtliche bekannten Verdickungsmittel einsetzbar, also solche auf der Basis natürlicher oder synthetischer Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

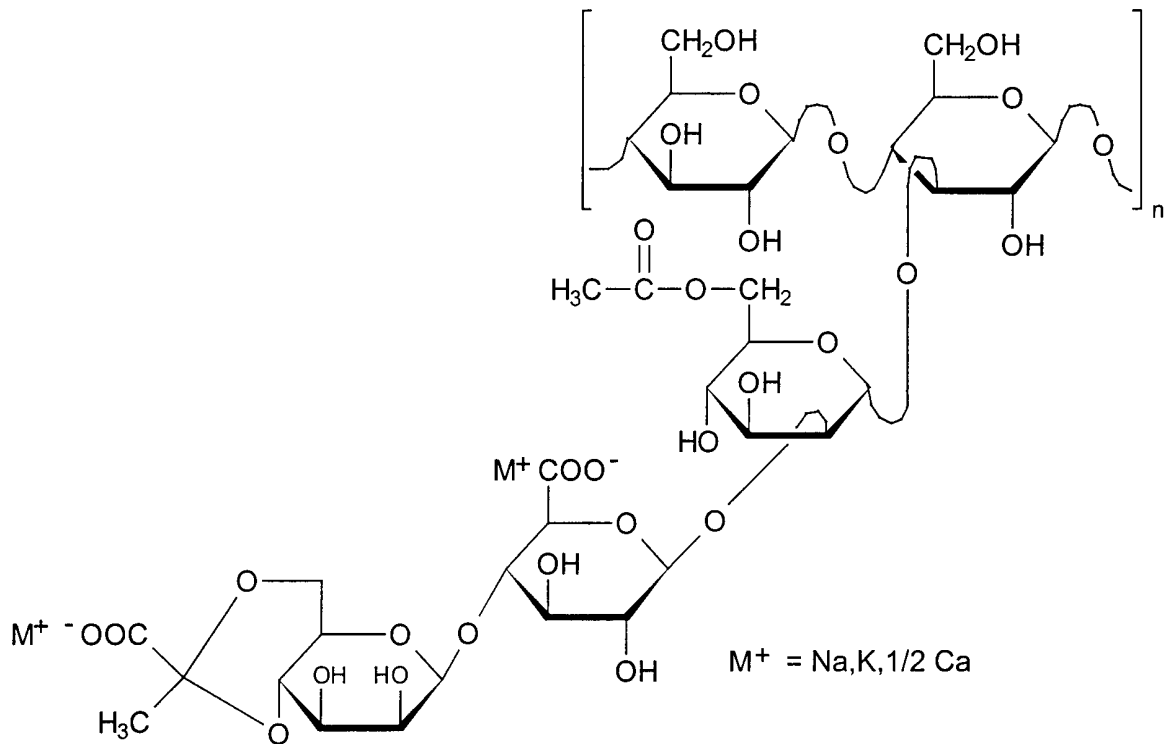
Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol<sup>®</sup>-820 (Methacrylsäurestearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral<sup>®</sup>-GT-282-S (Alkylpolyglykoether, Akzo), Deuterol<sup>®</sup>-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von  $\beta$ -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH),

Dicrylan<sup>®</sup>-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA<sup>®</sup>-81 und EMA<sup>®</sup>-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykoether, Rohm & Haas), Mirox<sup>®</sup>-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo<sup>®</sup>-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo<sup>®</sup>-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

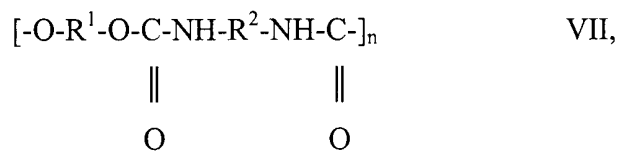
Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einzusetzende Verdickungsmittel sind Polyurethane oder modifizierte Polyacrylate, die, bezogen auf das gesamte Mittel, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden können.

Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel VII beschreiben



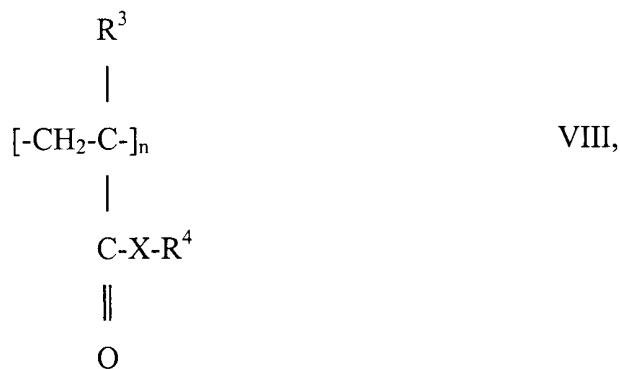
in der  $R^1$  für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest,  $R^2$  für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und  $n$  für eine natürliche Zahl steht.  $R^1$  ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte  $C_{2-12}$ -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die

sich von der oben angegebenen Formel I dadurch unterscheiden, daß an den Rest R<sup>1</sup> weitere –O-CO-NH-Gruppen gebunden sind.

Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) oder Hexamethylendiisocyanat [HMDI, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol<sup>®</sup> PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm&Haas), Borchigel<sup>®</sup> L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex<sup>®</sup> BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser /Butylglycol, Dimed), Nopco<sup>®</sup> DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglycol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Digylcolether, Rohm&Haas) und Rilanit<sup>®</sup> VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich.

Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel VIII beschreiben

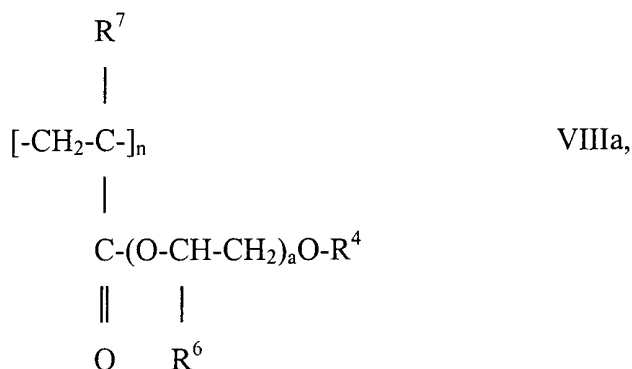


in der R<sup>3</sup> für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1-4</sub>-Alk(en)ylrest, X für N-R<sup>5</sup> oder O, R<sup>4</sup> für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C<sub>8-22</sub>-Alk(en)ylrest, R<sup>5</sup> für H oder R<sup>4</sup> und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α-substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei

denen  $R^3$  für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden ( $X = N-R^5$ ) sind sowohl einfach ( $R^5 = H$ ) als auch zweifach ( $R^5 = R^4$ ) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten  $C_{8-22}$ -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylestern ( $X = O$ ) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxylierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel II gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel II genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymere aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische  $-COO^-$ -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel VIIIa genügen

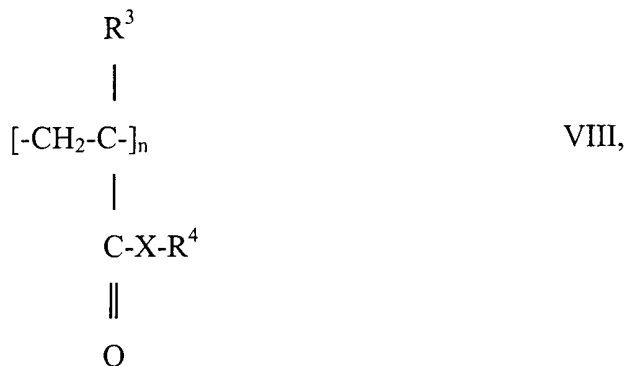


in der  $R^4$  für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_{8-22}$ -Alk(en)ylrest,  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für H oder  $CH_3$  stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche

Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R<sup>4</sup> ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert (R<sup>6</sup>=H) ist.

Produkte der Formel IVa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol<sup>®</sup> 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R<sup>4</sup> für einen Stearylrest, R<sup>6</sup> ist ein Wasserstoffatom, R<sup>7</sup> ist H oder CH<sub>3</sub> und der Ethoxylierungsgrad a ist 20.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel VIII



in der R<sup>3</sup> für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1-4</sub>-Alk(en)ylrest, X für N-R<sup>5</sup> oder O, R<sup>4</sup> für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C<sub>8-22</sub>-Alk(en)ylrest, R<sup>5</sup> für H oder R<sup>4</sup> und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte

Reinigungsmittelzusammensetzungen haben Viskositäten von 1000 bis 4000 mPas wobei Werte zwischen 1300 bis 3000 mPas besonders bevorzugt sind.

Der pH-Wert der unverdünnten erfindungsgemäßen Produkte liegt vorzugsweise in einem Bereich von 6 bis 11, besonders bevorzugt zwischen 7 und 10 und insbesondere zwischen 7,5 und 9.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Phosphaten mit stickstoffhaltigen Kationen in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Verwendung von Phosphaten, die ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthalten, in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen, besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Phosphate mit N-haltigen Kationen wurden in Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern und Reinigungsmitteln in flüssiger Form beschrieben. Die Verwendung von Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen. ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**Beispiele:****I. Synthese von Pentaguanidiniumtriphosphat und Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat****a) Reinigung von Natriumtriphosphat**

Aus einer konzentrierten wäßrigen Natriumtriphosphatlösung wurde Natriumtriphosphat-Hexahydrat durch Zugabe von Ethanol gefällt (Volumenverhältnis Ethanol:Wasser = 1:3). Das abgesaugte Produkt wurde mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis Ethanol:Wasser = 1:1) gewaschen und getrocknet.

**b) Herstellung von Pentaguanidiniumtriphosphat:**

Eine Lösung aus 34 Gew.-% Guanidinium-Hydrochlorid, 51 Gew.-% Wasser und 15 Gew.-% gemäß a) gereinigtem Natriumtriphosphat-Hexahydrat wurde auf 55°C erwärmt. Nach Abfiltration nicht gelöster Bestandteile wurde durch den Trichter mit dem Rückstand Formamid in das Filtrat getropft, bis das Volumenverhältnis Wasser:Formamid 1:7 betrug. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und je zweimal mit Formamid und Ethanol gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde in einer Ausbeute von 73 %, bezogen auf Natriumtriphosphat-Hexahydrat, erhalten und gereinigt. Hierzu wurde zu einer Lösung von 31 Gew.-% Pentaguanidiniumtriphosphat und 6 Gew.-% Guanidiniumhydrochlorid in 63 Gew.-% Wasser Formamid getropft, bis das Volumenverhältnis Wasser:Formamid 1:1 betrug. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, je zweimal mit Formamid und Ethanol gewaschen und getrocknet.

**c) Herstellung von Penta[(3-Amino-5-Heptyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat:**

ZU 49,2 g (0,11 mol) einer 50%igen (3-Amino-5-Heptyl-1,2,4-triazol)-Hydrochlorid-Lösung wurde eine Lösung aus 4,5 g gemäß a) gereinigtem Natriumtriphosphat-

Hexahydrat in 30 ml Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und in 20 ml n-Hexan gerührt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und das Produkt getrocknet. Durch Zugabe von Formamid konnte aus der Mutterlauge weiteres Produkt erhalten werden

## **II. Beständigkeit des Pentaguanidiniumtriphosphats:**

Je 2,5 mmol Pentaguanidinium- und Pentanatriumtriphosphat wurden in jeweils 25 ml Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 30°C über eine Dauer von 100 Stunden gelagert. Danach wurden die Produkte ionenchromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tab. 1:** Hydrolytische Beständigkeit der Triphosphatsalze

<b>Probe 1: Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>*6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Probe 2: [C(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>
95,1% P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	99,1% P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>
4,7% P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	0,6% P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
0,2% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,3% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

Wie die Untersuchung zeigt, ist das Pentaguanidiniumtriphosphat nach 100 Stunden in wäßriger Lösung noch zu über 99% unzersetzt vorhanden und damit deutlich hydrolytisch stabiler als das Pentanatriumtriphosphat.

## **III. Pentaguanidiniumtriphosphat-haltige Reinigungsmittel und deren Reinigungsleistung:**

Durch Mischen der flüssigen Bestandteile und Zugabe der fein vermahlenden Feststoffe wurden die erfindungsgemäße Rezeptur E und das Vergleichsbeispiel V hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 2 angegeben ist:

**Tabelle 2:** nichtwäßriges Geschirreinigungsmittel (Gew.-%)

	<b>E</b>	<b>V</b>
Pentaguanidiniumtriphosphat	32,4	-
Natriumtriphosphat	-	32,4
Glycerin	39,3	39,3
Parfüm	0,7	0,7
Verdicker*	0,1	0,1
Natriumcarbonat, wasserfrei	3,0	3,0
kristallines $\delta$ -Natriumdisilikat**	6,0	6,0
Natriumpercarbonat	10,0	10,0
Tetraacetyethylendiamin	4,0	4,0
Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-Dinatriumsalz	0,6	0,6
Benzotriazol	0,3	0,3
Farbstoff	0,1	0,1
Amylase-Zubereitung***	2,0	2,0
Protease-Zubereitung****	1,5	1,5

\* Carbopol® ETD 2691 (Goodrich)

\*\* SKS-6® (Clariant)

\*\*\* Duramyl® 60 T (Biozym)

\*\*\*\* BLAP® 200 S (Biozym)

Die Mittel E und V wurden in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine (Miele G 590 mit Universalprogramm) bei folgenden Waschbedingungen getestet: 55 °C / 16 °Cd Wasserhärte im Hauptspülgang gemessen (d. h. "harte Bedingungen").

Die Dosierung betrug jeweils 25 g. Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Bewertung durch ein Expertenpanel, wobei folgendes Bewertungsschema zur Anwendung kam: Visuelle Bewertung bei Tee, Milch, angebackenem Fleisch sowie Ei/Milch durch Vergleich mit einem Bildkatalog. Der Stärke-Abtrag wird durch gravimetrische

Bestimmung des Anschmutzungsabtrags ermittelt. Bewertungsschema: Note 0 für original angeschmutztes Geschirr, Note 10 für absolut sauberes Geschirr.

**Tabelle 2: Reinigungsleistung**

<b>Anschmutzung</b>	<b>E</b>	<b>V</b>
Tee	5,3	5,7
Milch	6,7	7,3
Hackfleisch in Glasschalen	5,5	6,3
Hackfleisch auf Porzellan	6,0	6,5
Ei/Milch	10,0	10,0
Stärke	10,0	10,0

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, erreichen die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzungen das Leistungsniveau vergleichbarer Mittel mit Alkaliphosphaten. Dabei besitzen die erfindungsgemäßen Mittel eine deutlich höhere Lagerstabilität.

**Patentansprüche:**

1. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der in den Mitteln enthaltenen Phosphate stickstoffhaltige Kationen enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der in den Mitteln enthaltenen Phosphate ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche der in den Mitteln enthaltenen Phosphate stickstoffhaltige Kationen enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sämtliche der in den Mitteln enthaltenen Phosphate ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthalten.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Phosphat(e) als stickstoffhaltige Kationen solche aus der Gruppe Ammonium, Hydrazinium, Iminium, Pyridinium, sowie ihrer Derivate und Mischungen enthalten.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Phosphat(e) als stickstoffhaltiges Kation das Guanidiniumion enthalten.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Phosphat(e) als stickstoffhaltiges Kation das (3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium-Ion enthalten, wobei als Alkylreste lineare C<sub>1-18</sub>-Alkylreste unter besonderer Bevorzugung von Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decylresten im Molekül bevorzugt sind.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phosphate solche aus der Gruppe der Ortho-, Pyro-, Meta- und Polyphosphate unter besonderer Bevorzugung der Tripolyphosphate, enthalten.

9. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie Pentaguanidiniumtriphosphat enthalten.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Pentaguanidiniumtriphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.
11. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend Phosphat(e) und optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat enthalten.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylrest in den Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphaten ausgewählt ist aus der Gruppe der Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- und Decylreste.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den

Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
19. Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Reinigungsmittel, enthaltend Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

20. Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er aus mehreren Phasen, vorzugsweise Schichten, besteht, wobei der Gehalt der einzelnen Phasen an Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, unterschiedlich ist.
21. Flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen, enthaltend neben weiteren optional einzusetzenden Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen
- d) 10 bis 90 Gew.-% Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat und
  - e) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer nichttensidischer, wasserlöslicher, flüssiger Bindemittel
  - f) 0 bis 40 Gew.-% Wasser.
22. Reinigungsmittelzusammensetzungen nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichttensidische, wasserlösliche, flüssige Bindemittel ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Ethylenglycol, Propylenglycol und Propylencarbonat enthalten.
23. Reinigungsmittelzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichttensidische, wasserlösliche, flüssige Bindemittel Glycerin in Mengen von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, enthalten.
24. Flüssige nichtwäßrige Reinigungsmittelzusammensetzungen nach Anspruch 21 oder 22, enthaltend neben weiteren optional einzusetzenden Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen
- f) 20 bis 50 Gew.-% Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat,
  - g) 1 bis 50 Gew.-% Glycerin,
  - h) 0 bis 40 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Polyethylenglycols sowie
  - i) 0 bis 20 Gew.-% 1,2-Propandiol

j)  $\leq 2$  Gew.-% freies Wasser.

25. Verwendung von Phosphaten mit stickstoffhaltigen Kationen in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.
26. Verwendung von Phosphaten, die ausschließlich stickstoffhaltige Kationen enthalten, in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.
27. Verwendung von Pentaguanidiniumtriphosphat und/oder Penta[(3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazol)-ium]triphosphat in Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04969

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C11D3/06 C11D17/00 C11D3/36

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 19 03 831 A (MIELE & CIE.) 3 September 1970 (1970-09-03) the whole document ---	1,2,5,8, 17,25
X	US 3 354 092 A (R.A. PERRY) 21 November 1967 (1967-11-21) claims; examples ---	1,2,5,8, 16
X	EP 0 312 962 A (KAO CORP) 26 April 1989 (1989-04-26) claim 1; example 9 ---	1-5,8 21-23
A		
X	EP 0 656 438 A (PFERSEE CHEM FAB) 7 June 1995 (1995-06-07) claim 1 ---	1-6,8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

23 October 2000

Date of mailing of the international search report

31/10/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 00/04969

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 775 315 A (RUSSELL R ET AL) 27 November 1973 (1973-11-27) column 3, line 4 - line 10; claims -----	1-5,8
A	US 4 828 749 A (JACOBS JOCHEN ET AL) 9 May 1989 (1989-05-09) claims -----	19,20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04969

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1903831	A	03-09-1970	NONE	
US 3354092	A	21-11-1967	AT 265472 B BE 671235 A CH 432700 A FR 1429260 A GB 1045691 A NL 302725 A	14-02-1966 12-05-1966
EP 0312962	A	26-04-1989	JP 1106893 A JP 2000023 C JP 7025778 B US 4985412 A US 5071585 A	24-04-1989 08-12-1995 22-03-1995 15-01-1991 10-12-1991
EP 0656438	A	07-06-1995	DE 4337592 A	11-05-1995
US 3775315	A	27-11-1973	GB 1384241 A BE 779724 A DE 2207472 A FR 2126294 A IT 1044986 B NL 7202163 A	19-02-1975 16-06-1972 14-09-1972 06-10-1972 21-04-1980 25-08-1972
US 4828749	A	09-05-1989	DE 3541146 A AT 60354 T CA 1277889 A DE 3677154 D EP 0224128 A JP 62129395 A	27-05-1987 15-02-1991 18-12-1990 28-02-1991 03-06-1987 11-06-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04969

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C11D3/06 C11D17/00 C11D3/36

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 19 03 831 A (MIELE & CIE.) 3. September 1970 (1970-09-03) das ganze Dokument	1,2,5,8, 17,25
X	US 3 354 092 A (R.A. PERRY) 21. November 1967 (1967-11-21) Ansprüche; Beispiele	1,2,5,8, 16
X	EP 0 312 962 A (KAO CORP) 26. April 1989 (1989-04-26) Anspruch 1; Beispiel 9	1-5,8 21-23
X	EP 0 656 438 A (PFERSEE CHEM FAB) 7. Juni 1995 (1995-06-07) Anspruch 1	1-6,8
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/10/2000

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 775 315 A (RUSSELL R ET AL) 27. November 1973 (1973-11-27) Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 10; Ansprüche ---	1-5,8
A	US 4 828 749 A (JACOBS JOCHEN ET AL) 9. Mai 1989 (1989-05-09) Ansprüche -----	19,20

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04969

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1903831 A	03-09-1970	KEINE	
US 3354092 A	21-11-1967	AT 265472 B BE 671235 A CH 432700 A FR 1429260 A GB 1045691 A NL 302725 A	14-02-1966 12-05-1966
EP 0312962 A	26-04-1989	JP 1106893 A JP 2000023 C JP 7025778 B US 4985412 A US 5071585 A	24-04-1989 08-12-1995 22-03-1995 15-01-1991 10-12-1991
EP 0656438 A	07-06-1995	DE 4337592 A	11-05-1995
US 3775315 A	27-11-1973	GB 1384241 A BE 779724 A DE 2207472 A FR 2126294 A IT 1044986 B NL 7202163 A	19-02-1975 16-06-1972 14-09-1972 06-10-1972 21-04-1980 25-08-1972
US 4828749 A	09-05-1989	DE 3541146 A AT 60354 T CA 1277889 A DE 3677154 D EP 0224128 A JP 62129395 A	27-05-1987 15-02-1991 18-12-1990 28-02-1991 03-06-1987 11-06-1987