

(19)



(11)

EP 2 185 677 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.06.2011 Patentblatt 2011/26

(51) Int Cl.:
C11D 3/36^(2006.01) C11D 3/37^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08803452.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/061469

(22) Anmeldetag: **01.09.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/033973 (19.03.2009 Gazette 2009/12)

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

DETERGENTS

DÉTERGENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **10.09.2007 DE 102007042907**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.05.2010 Patentblatt 2010/20

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

(72) Erfinder:
 • **ZIPFEL, Johannes 40593 Düsseldorf (DE)**

- **WARKOTSCH, Nadine 40593 Düsseldorf (DE)**
- **KESSLER, Arnd 40789 Monheim am Rhein (DE)**
- **NITSCH, Christian 40591 Düsseldorf (DE)**
- **MÜLLER, Sven 47269 Duisburg (DE)**
- **BELLOMI, Luca 40627 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-02/20708 WO-A-2006/029806
WO-A-2008/095561 DE-A1- 4 321 429
DE-A1- 10 133 137 US-A- 5 763 378
US-A- 5 801 137 US-A1- 2004 127 377
US-B1- 6 225 277

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

EP 2 185 677 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere flüssige, niederalkalische und Bleichmittel-freie maschinelle Geschirrspülmittel.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch Verfärbungen aufweist, die beispielsweise auf der Anlagerung pflanzlicher Farbstoffe auf der Geschirroberfläche beruhen.

[0003] Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in maschinellen Geschirrspülmitteln Bleichmittel eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren, wobei sich insbesondere die Bleichkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen haben.

[0004] Dem Einsatz dieser Bleichmittel sind aufgrund von Unverträglichkeiten mit anderen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen, wie beispielsweise Enzymen, oder aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Lagerung Bleichmittel-haltiger Wasch- und Reinigungsmittel Grenzen gesetzt. Dies gilt insbesondere auch für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0005] Eine technische Möglichkeit, die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln, insbesondere Bleichmittel-freien, maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern, besteht in der Erhöhung der Alkalität dieser Mittel. Während jedoch einerseits mit steigender Alkalität die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zunimmt, verursachen stark alkalische Reiniger andererseits auch Schäden in der Silikatstruktur von Gläsern und können bei Hautkontakt starke Reizungen auslösen. Eine Begrenzung der Alkalität des maschinellen Geschirrspülmittels ist also aus Sicht des Anwenders wünschenswert.

[0006] DE 10133137 offenbart flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, die Copolymer und Phosphorat enthalten können.

[0007] Dieser Anmeldung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Reinigungsmittel für die Geschirreinigung bereitzustellen, das sich gegenüber herkömmlichen Geschirreinigungsmiteln auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch durch eine verbesserte Reinigungsleistung auszeichnet. Insbesondere sollte das Geschirreinigungsmitel trotz Bleichmittelfreiheit durch eine verbesserte Reinigungsleistung gegenüber bleichbaren Anschmutzungen auszeichnen ohne jedoch gleichzeitig eine erhöhte Schädigung von Glas- oder Keramikoberflächen zu bewirken. Zu den bleichbaren Anschmutzungen zählen dabei beispielsweise Anschmutzungen durch Tee oder pflanzliche Farbstoffe beispielsweise aus Gemüse oder Obst.

[0008] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe durch eine Kombination von Gerüststoffen, Phosphonaten und Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren gelöst werden kann.

[0009] Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

[0010] Wie eingangs beschrieben, ist eine erhöhte Alkalität des maschinellen Geschirrspülmittels einerseits zwar der Reinigungsleistung dieses Mittels zuträglich, erhöht andererseits jedoch die korrodierende und reizende Wirkung dieses Mittels. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 11,5, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5 aufweist.

[0011] Erfindungsgemäß bevorzugt werden wässrige maschinelle Geschirrspülmittel. Der Wassergehalt dieser wässrigen maschinellen Geschirrspülmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt zwischen 10 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 60 Gew.-%.

[0012] Als ersten wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, organische Cobuilder und Silikate.

[0013] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkali-carbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0014] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0015] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0016] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich neben den Phosphaten als die, in Kombination mit Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, und den Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspüleistung und insbesondere Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

[0017] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0018] 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.

[0019] Geeignet sind weiterhin copolymerer 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.

[0020] Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0021] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

[0022] Neben den Citraten haben sich die Phosphate als die in Bezug auf die Reinigungsleistung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen. 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.

[0023] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0024] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0025] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0026] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0027] In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unter-

EP 2 185 677 B1

halb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

[0028] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel die vorgenannten Gerüststoffe sowohl in Form einzelner Substanzen als auch in Form von Substanzgemischen aus zwei, drei, vier oder mehr Gerüststoffen enthalten.

[0029] Besonders bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

[0030] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	2 bis 40	3 bis 15	-	-
Citrat	- **	-	5 bis 30	7 bis 20
Carbonat	3 bis 20	4 bis 15	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	2 bis 40	3 bis 15	--	--
Natriumcitrat	--	--	5 bis 30	7 bis 20
Natriumcarbonat	3 bis 20	4 bis 15	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

* anionisches Copolymer, umfassend

i) ungesättigte Carbonsäure(n)

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

** "-" bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

[0031] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt.

[0032] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

EP 2 185 677 B1

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	2 bis 40	3 bis 15	-	-
Citrat	-	-	5 bis 30	7 bis 20
Carbonat	3 bis 20	4 bis 15	3 bis 20	4 bis 15
Alkalihydroxid	0,1 bis 10	0,1 bis 6	0,1 bis 5	0,1 bis 5
Phosphonat	> 1,5	> 1,5	> 1,5	> 1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)				

[0033] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Phosphonat(e). Der Gewichtsanteil des Phosphonats beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, vorzugsweise mehr als 1,8 Gew.-%, bevorzugt mehr als 2,2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,4 Gew.-% Phosphonat. Der Phosphonatgehalt beträgt vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-%. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Bevorzugt wird aus der Gruppe der Phosphonate HEDP verwendet.

[0034] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

[0035] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0036] Flüssige maschinelle Geschirrspülmittel, die als Phosphonat 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) enthalten, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

[0037] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	2 bis 40	2 bis 30	3 bis 15	3 bis 15
Carbonat	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15	4 bis 15
Phosphonat	> 1,5	>2	> 1,5	>2

EP 2 185 677 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 17 [Gew.-%]	Rezeptur 18 [Gew.-%]	Rezeptur 19 [Gew.-%]	Rezeptur 20 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	2 bis 40	2 bis 30	3 bis 15	3 bis 15
Natriumcarbonat	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>2	>1,5	>2
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

* anionisches Copolymer umfassend
 i) ungesättigte Carbonsäure(n)
 ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

[0038] Alternativ zu den erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonaten kann in den maschinellen Geschirrspülmittel als Komplexmierungsmittel auch die Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt werden. Allerdings werden mit Phosphonaten deutlich bessere Reinigungsergebnisse an bleichbaren Anschmutzungen und verbesserte Klarspülergebnisse erzielt, weshalb die Phosphonat dem MGDA vorgezogen wird.

[0039] Ein alternativer, unabhängiger Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 8 Gew.-% MGDA
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
 - i) ungesättigte Carbonsäure(n)
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

[0040] Bevorzugte alternative Reinigungsmittel enthalten MGDA in Mengen oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0041] Bezüglich der übrigen wesentlichen und bevorzugten Merkmalen dieser alternative MGDA-haltigen maschinellen Geschirrspülmittel gelten die zuvor und nachfolgend für die erfindungsgemäßen Phosphonat-haltigen maschinellen Geschirrspülmittel gemachten Angaben entsprechend.

[0042] Ein dritter kennzeichnender Bestandteil erfindungsgemäßer Phosphonat-haltiger maschineller Geschirrspülmittel sind die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere c), die neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens eine ungesättigte Carbonsäure umfassen. Die Copolymere c) können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel enthalten das Polymer c) in Mengen von 0,2 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0043] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

EP 2 185 677 B1

einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

5 **[0044]** Besonders bevorzugt wird demnach ein flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- 10 c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

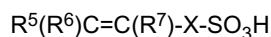
i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOH, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

15 ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

20 **[0045]** Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0046] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

25

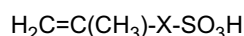
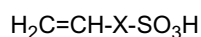


bevorzugt, in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

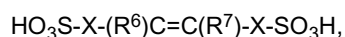
30

[0047] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

35



40



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

45

[0048] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propenylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze. In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

50

55

[0049] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), jeweils bezogen auf das Polymer.

EP 2 185 677 B1

[0050] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 gmol⁻¹ aufweisen.

[0051] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird demnach weiterhin ein flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOH, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist;

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) der Formel R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

[0052] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 21 [Gew.-%]	Rezeptur 22 [Gew.-%]	Rezeptur 23 [Gew.-%]	Rezeptur 24 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	2 bis 40	2 bis 30	2 bis 30	3 bis 15
Carbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	> 1,5	> 1,5	> 1,5	> 1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	2 bis 40	2 bis 30	2 bis 30	3 bis 15
Natriumcarbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70

EP 2 185 677 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
<p>* anionisches Copolymer, umfassend</p> <p>i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist;</p> <p>ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.</p>				

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassend die Copolymere c) neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0054] Flüssige maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer c) ein Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
 - iii) weitere(s) nichtionogene(s) Monome(e)
- enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0055] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0056] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung sind daher ein flüssiges, niederkalkisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).
- iii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

[0057] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)-acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0058] In Bezug auf die Klarspüleleistung ebenso wie in Bezug auf die Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen hat sich ein Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) von weniger als 3:1 als vorteilhaft erwiesen. Das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) bezeichnet dabei das Verhältnis der Gewichtsanteile c) und b) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels zueinander. Bei einem Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) zu b) von weniger als 3:1 sollte demnach der Gewichtsanteil des Phosphonat b) wenigstens einem Drittel des Gewichtsanteils des anionischen Polymers c) betragen. Bei einem Gewichtsanteil des anionischen Polymers von 9 Gew.-% am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt der Gewichtsanteil des Phosphonat also mindestens 3 Gew.-% am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0059] Flüssige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 3:1, vorzugsweise weniger als 2,5:1, besonders bevorzugt weniger als 2:1 und insbesondere zwischen 2:1 und 1:5 beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0060] Als zusätzlichen Bestandteil können bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Tenside enthalten. Der Zusatz von Tensiden hat sich insbesondere in Bezug auf die Reinigungsleistung und die Trocknung als vorteilhaft erwiesen, wobei aus der Gruppe der mit besonderem Vorzug eingesetzten nichtionischen Tenside, anionischen Tenside und amphoteren Tenside die nichtionischen die besten Ergebnisse lieferten. Anionische und amphotere Tenside werden vorzugsweise in Kombination mit Entschäumern bzw. Schauminhibitoren eingesetzt.

[0061] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, 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 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen 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.

[0065] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0066] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0067] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0068] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

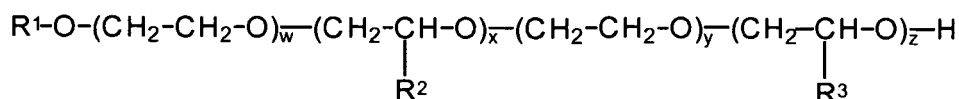
[0069] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0070] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerenheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0071] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0072] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0073] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0074] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12

bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen

R^1 in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0075] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden

Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-\text{CH}_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0076] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0077] Tenside der allgemeinen Formel $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z-\text{R}^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{2-40} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0078] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0079] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0080] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-\text{CH}_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0081] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Bildung von Belägen bei der maschinellen Geschirrrreinigung deutlich verbessert werden.

[0082] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, isoPropyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0083] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0084] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^2$

EP 2 185 677 B1

vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0085] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0086] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0087] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

[0088] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 29 [Gew.-%]	Rezeptur 30 [Gew.-%]	Rezeptur 31 [Gew.-%]	Rezeptur 32 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 33 [Gew.-%]	Rezeptur 34 [Gew.-%]	Rezeptur 35 [Gew.-%]	Rezeptur 36 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)				

[0089] Alternativ oder in Ergänzung zu den nichtionischen Tensiden können in dem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrrreinigungsverfahren auch anionische oder amphotere Tenside, vorzugsweise in Kombination mit Entschäumern bzw. Schauminhibitoren eingesetzt werden.

[0090] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit

end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₆-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten

Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0091] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0092] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0093] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0094] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0095] Als amphotere Tenside eignen sich beispielsweise Betaine oder Alkylamidoalkylamine.

[0096] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise der Formel (R^A)(R^B)(R^C)N⁺CH₂COO⁻, in der R^A einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^B sowie R^C gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetaine und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetaine, bzw. Formel R¹-[CO-X-(CH₂)_n]_x-N+(R^{II})(R^{III})-(CH₂)_m-[CH(OH)-CH₂]_y-Y⁻, in der

R¹ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

X NH, NR^{IV} mit dem C₁₋₄-Alkylrest R^{IV}, O oder S,

n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R^{II}, R^{III} unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z. B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

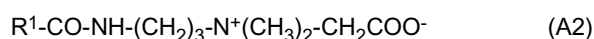
m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,

y 0 oder 1 und

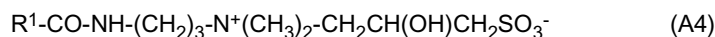
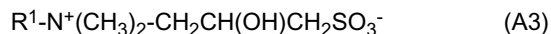
Y COO, SO₃, OPO(OR^V)O oder P(O)(OR^V)O, wobei R^V ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest ist.

[0097] Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der vorgenannten Formel mit einer Carboxylatgruppe (Y⁻ = COO⁻), heißen auch Carbobetaine.

[0098] Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel A1, die Alkylamidobetaine der Formel A2, die Sulfobetaine der Formel A3 und die Amidosulfobetaine der Formel A4,



EP 2 185 677 B1



5

[0099] in denen R¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel A hat.

[0100] Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel A1 und A2, äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel A2.

10 [0101] Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone
15 Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Amphotensid ist Cocamidopropyl Betaine (Cocamidopropylbetain). Ein besonders bevorzugtes Amphotensid ist Capryl/Capramidopropyl Betaine (CAB), das beispielsweise unter dem Handelsnamen *Tegotens® B 810* von der *Th. Goldschmidt AG* erhältlich ist.

25 [0102] Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel
 $R^{VI}-CO-NR^{VII}-(CH_2)_i-N(R^{VIII})-(CH_2CH_2O)_j-(CH_2)_k-[CH(OH)]_l-CH_2-Z-OM$, in der

R^{VI} ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

30 R^{VII} ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{VIII} ein Wasserstoffatom H oder CH₂COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

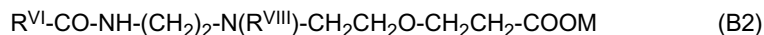
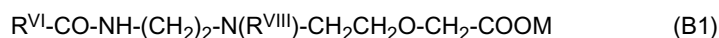
k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

35 l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,

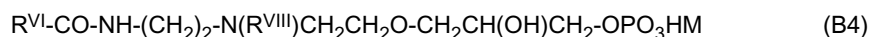
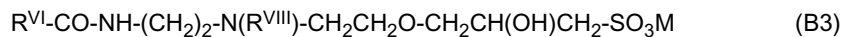
Z CO, SO₂, OPO(OR¹²) oder P(O)(OR¹²), wobei R¹² ein C₁₋₄-Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z. B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

40 [0103] Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln B1 bis B4,



45



50 [0104] in denen R^{VI}, R^{VIII} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel B haben.

[0105] Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate,

55

Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

[0106] Als Schauminhibitoren, kommen u.a. Seifen, Öle, Fette, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise anorganische Salze wie Carbonate oder Sulfate, Cellulosederivate oder Silikate sowie Mischungen der vorgenannten Materialien. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Mittel enthalten Paraffine, vorzugsweise unverzweigte Paraffine (n-Paraffine) und/oder Silikone, vorzugsweise linear-polymere Silikone, welche nach dem Schema $(R_2SiO)_x$ aufgebaut sind und auch als Silikonöle bezeichnet werden.

[0107] Zur Steigerung der Reinigungsleistung können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auch Enzyme enthalten. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0108] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilinasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0109] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0110] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0111] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0112] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0113] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0114] Bevorzugt werden insbesondere solche maschinellen Geschirrspülverfahren, bei denen das maschinelle Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthält.

EP 2 185 677 B1

[0115] Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise

möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.
[0116] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0117] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0118] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0119] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 37 [Gew.-%]	Rezeptur 38 [Gew.-%]	Rezeptur 39 [Gew.-%]	Rezeptur 40 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 41 [Gew.-%]	Rezeptur 42 [Gew.-%]	Rezeptur 43 [Gew.-%]	Rezeptur 44 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70

EP 2 185 677 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 41 [Gew.-%]	Rezeptur 42 [Gew.-%]	Rezeptur 43 [Gew.-%]	Rezeptur 44 [Gew.-%]
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)				

[0120] Die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel lässt sich durch den Zusatz organischer Lösungsmittel verbessern. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel, die neben den übrigen angeführten Inhaltsstoffen weiterhin mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten. Bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, organisches Lösungsmittel in Mengen von 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-% enthält.

[0121] Diese organischen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Dirole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei "wasserlösliche" Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

[0122] Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, insbesondere 1,2 Propandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0123] Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine.

[0124] Als organische Amine werden insbesondere die primären und die sekundären Alkylamine, die Alkylenamine sowie Mischungen dieser organischen Amine bevorzugt. Zur Gruppe der bevorzugten primären Alkylamine zählen Monomethylamin, Monoethylamin, Monopropylamin, Monobutylamin, Monopentylamin und Cyclohexylamin. Zur Gruppe der bevorzugten sekundären Alkylamine zählt insbesondere Dimethylamin.

[0125] Bevorzugte Alkanolamine sind insbesondere die primären, sekundären und tertiären Alkanolamine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte primäre Alkanolamine sind Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA), Monoisopropanolamin, Diethylethanolamin (2-(Diethylamino)-ethanol). Besonders bevorzugte sekundäre Alkanolamine sind Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol, DEA, Bis(2-hydroxyethyl)amin), N-Methyl-Diethanolamin, N-Ethyl-Diethanolamin. Diisopropanolamin und Morpholin. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Triisopropanolamin.

[0126] Der Gewichtsanteil des Alkanolamins am Gesamtgewicht erfindungsgemäß bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%

[0127] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 45 [Gew.-%]	Rezeptur 46 [Gew.-%]	Rezeptur 47 [Gew.-%]	Rezeptur 48 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	01, bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6

EP 2 185 677 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 45 [Gew.-%]	Rezeptur 46 [Gew.-%]	Rezeptur 47 [Gew.-%]	Rezeptur 48 [Gew.-%]
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Alkanolamin	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,4 bis 6	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 49 [Gew.-%]	Rezeptur 50 [Gew.-%]	Rezeptur 51 [Gew.-%]	Rezeptur 52 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	3 bis 20	3 bis 20	3 bis 20	4 bis 15
Phosphonat	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Alkanolamin	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,4 bis 6	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)				

[0128] Glaskorrosionsinhibitoren sind weitere bevorzugte Inhaltsstoffe erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel. Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

[0129] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0130] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer anorganischen oder organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0131] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierter Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0132] Um die gewünschte Viskosität des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zu erreichen, werden diesen Mitteln vorzugsweise Verdickungsmittel zugesetzt.

[0133] Eine große Gruppe besonders bevorzugter Verdickungsmitteln sind die vollsynthetischen Polymere wie Poly-

acryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane. Verdickungsmittel aus diesen Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol[®]-810, Acusol[®]-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral[®]-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol[®]-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron[®]-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β-D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron[®]-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicylan[®]-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA[®]-81 und EMA[®]-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox[®]-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo[®]-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo[®]-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) angeboten.

[0134] Beispiele für weitere Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren.

[0135] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel das Verdickungsmittel in Mengen zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 6 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten

[0136] Die Gießfähigkeit und Absetzstabilität der erfindungsgemäßen flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel kann neben den Verdickern weiterhin auch durch das Verhältnis der Kalium- und Natrium-Ionen in diesem Mitteln beeinflusst werden. Als vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel erwiesen, die ein Verhältnis von Kalium- zu Natrium-Ionen oberhalb 1:1, vorzugsweise oberhalb 2:1, besonders bevorzugt oberhalb 4:1 und insbesondere oberhalb 8:1 aufweisen.

[0137] Die Konfektionierung und Verpackung erfindungsgemäßer Mittel erfolgt unter Einsatz der dem Fachmann bekannten wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Verpackungsmittel. Bei den Verpackungsmitteln kann es sich um Ein-, Zwei- oder Mehrkammerbehälter handeln.

[0138] Besonders bevorzugt werden wasserunlösliche Zwei- oder Mehrkammerbehälter. Solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen typischerweise ein Gesamtvolumen zwischen 100 und 5000 ml, vorzugsweise zwischen 200 und 2000 ml auf. Das Volumen der einzelnen Kammern beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 2000 ml, bevorzugt zwischen 100 und 1000 ml. Bevorzugte Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen eine Flaschenform auf. Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen in diesen Verpackungsmittel vorzugsweise in Form voneinander getrennter Teilrezepturen vor. Diese Teilrezepturen bilden keine gemeinsame Phasengrenze aus, sondern befinden sich vielmehr in voneinander getrennten Bereichen des Verpackungsmittels und weisen voneinander abweichende Zusammensetzungen auf.

[0139] Zur Dosierung der flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel verfügt der Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorzugsweise über mindestens einen Ausguß, der beispielsweise in Form eines gemeinsamen Ausgusses für alle in der Flasche enthaltenen Mittel ausgestaltet sein kann. Bevorzugt werden jedoch solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter, bei denen jede der Aufnahmekammern des Behälters über einen eigenen Ausguß verfügt. Durch eine solche Ausgestaltung wird beispielsweise eine Kontamination einzelner Kammern durch Inhaltsstoffe aus einer anderen Kammer vermieden.

[0140] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel in einem Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorliegt, dessen einzelne Kammern mit Teilrezepturen des maschinellen Geschirrspülmittels befüllt sind.

[0141] Die zuvor angeführten Gewichtsangaben der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe und die Angaben zu dem pH-Wert beziehen sich selbstverständlich auf das durch Kombination aller Teilrezepturen erhaltene maschinelle Geschirrspülmittel. In der zuvor beschriebenen Verpackung mittels eines Zwei- oder Mehrkammerbehälters, können also einzelne, in den Kammern enthaltene Teilrezepturen von den, das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel

EP 2 185 677 B1

mittel kennzeichnenden Merkmalen abweichen, sofern nur die Kombination aller Teilrezepturen ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel mit den oben genannten kennzeichnenden und gegebenenfalls bevorzugten Merkmalen aufweist.

[0142] Beispielsweise können einzelne Teilrezepturen frei von Phosphonat oder anionischem Copolymer sein, sofern die Kombination aller Teilrezepturen ein maschinelles Geschirrspülmittel ergibt, welches > 1,5 Gew.-% Phosphonat und 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) und ii) Sulfonsäuregruppenhaltige(s) Monomer(e) enthält.

[0143] Auch die eingangs aufgeführten Angaben zum pH-Wert der erfindungsgemäßen niederalkalischen Geschirrspülmittel betreffen den pH-Wert der Gesamtzusammensetzung und nicht den pH-Wert etwaiger Teilrezepturen. Es können also einzelne Teilrezepturen pH-Werte (20°C) unterhalb 8 oder oberhalb 12 aufweisen, sofern die Kombination der Teilrezepturen ein maschinelles Geschirrspülmittel ergibt, welches einen pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12 aufweist.

[0144] Bei der Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel in Zwei- oder Mehrkammerbehälter hat es sich als für die Stabilität etwaiger in diesen Mitteln enthaltener Enzyme als vorteilhaft erwiesen, diese Enzyme gemeinsam mit einem nichtionischen Tensid in einer der Kammern des Behälters zu konfektionieren. Durch die gemeinsame Konfektionierung von Enzym und Tensid konnte die Reinigungsleistung dieser Mittel verbessert werden.

[0145] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Maschinelles Geschirrspülmittel 1		Maschinelles Geschirrspülmittel 2	
	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
Phosphonat	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	-	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	-
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	-
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Maschinelles Geschirrspülmittel 3		Maschinelles Geschirrspülmittel 4	
	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	0 bis 10	3 bis 20	-	4 bis 15
Phosphonat	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	-	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	-
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	-
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

EP 2 185 677 B1

	Maschinelles Geschirrspülmittel 5		Maschinelles Geschirrspülmittel 6	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	0 bis 10	3 bis 20	-	4 bis 15
HEDP	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	-	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	-
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	-
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	-
Alkanolamin	-	0,2 bis 8	-	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

	Maschinelles Geschirrspülmittel 7		Maschinelles Geschirrspülmittel 8	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
HEDP	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	--	1 bis 12
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	-
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	--
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	-	0,5 bis 8	-
Alkanolamin	-	0,2 bis 8	--	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

* anionisches Copolymer, umfassend
i) ungesättigte Carbonsäure(n)
ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

[0146] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer flüssiger, niederalkalischer und Bleichmittel-freier maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

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

EP 2 185 677 B1

[0147] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass diese Verfahren bei Temperaturen bis maximal 55°C, vorzugsweise bis maximal 50°C durchgeführt werden.

[0148] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen aus. Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Reinigung bleichbarer Anschmutzungen beim maschinellen Geschirrspülen.

[0149] In einem maschinellen Geschirrspülverfahren wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele G 698) bei einer Wasserhärte von 21°dH und einer Temperatur von 50°C mit 33 ml der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel gespült.

Inhaltsstoff	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]	E2 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	14	14	14	14
Natriumcarbonat	4,0	4,0	4,0	4,0
HEDP	1,0	1,5	1,8	3,0
Anionisches Copolymer*	4,0	4,0	4,0	4,0
Nichtionisches Tensid	2,0	2,0	2,0	2,0
Protease-Zubereitung	2,0	2,0	2,0	2,0
Amylase-Zubereitung	0,8	0,8	0,8	0,8
Alkanolamin	1,5	1,5	1,5	1,5
Wasser	55	55	55	55
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)				

[0150] Die Teereinigung der maschinellen Geschirrspülmittel wurde anhand der IKW Methode beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	V1	V2	E1	E2
Teereinigung	1,0	1,5	2,5	3,0

Patentansprüche

1. Flüssiges, niederalkalisches und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) > 1,5 Gew.-% Phosphonat
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

2. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 11,5, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5 aufweist.

3. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**

EP 2 185 677 B1

das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

- 5 4. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mehr als 1,8 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2,2 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,4 Gew.-% Phosphonat enthält.
- 10 5. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Phosphonat b) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) enthält.
- 15 6. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,2 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 12 Gew.-% des anionischen Polymers c) enthält.
- 20 7. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer c) ein Copolymer, umfassend
- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
 - iii) weitere(s) nichtionogene(s) Monome(e)
- enthält.
- 25 8. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 2:1, vorzugsweise weniger als 1,8:1, besonders bevorzugt weniger als 1,5:1 und insbesondere zwischen 1,5:1 und 1:5 beträgt.
- 30 9. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-% enthält.
- 35 10. Flüssiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzym in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.
- 40 11. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 11 **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.
13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses Verfahren bei Temperaturen bis maximal 55°C, vorzugsweise bis maximal 50°C durchgeführt wird.
- 50 14. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Reinigung bleichbarer Anschmutzungen beim maschinellen Geschirrspülen.

Claims

- 55 1. A liquid, low-alkaline and bleach-free automatic dishwashing agent having a pH value (20°C) between 8 and 12, comprising:
- a) 10 to 60 wt.% builder
 - b) > 1.5 wt.% phosphonate
 - c) 0.1 to 20 wt.% anionic copolymer, containing

- i) unsaturated carboxylic acid(s)
- ii) sulfonic acid group-containing monomer(s).

- 5
2. The liquid automatic dishwashing agent according to claim 1, **characterised in that** the automatic dishwashing agent has a pH value (20 °C) between 9 and 11.5, preferably between 9.5 and 11.5.
- 10
3. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the dishwashing agent comprises at least two builders from the group of the phosphates, carbonates and citrates, wherein the weight fraction of these builders, based on the total weight of the automatic dishwashing agent, is preferably 2 to 50 wt.%, preferably 5 to 40 wt.% and especially 10 to 30 wt.%.
- 15
4. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwashing agent, based on its total weight, comprises more than 1.8 wt.%, preferably more than 2.2 wt.% and in particular more than 2.4 wt.% phosphonate.
- 20
5. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** it comprises 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) as the phosphonate b).
- 25
6. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwashing agent, based on its total weight, comprises 0.2 to 18 wt.%, preferably 0.5 to 15 wt.% and especially 1.0 to 12 wt.% of the anionic polymer c).
- 30
7. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwashing agent comprises a copolymer, containing
- iii) unsaturated carboxylic acid(s)
 - iv) sulfonic acid group-containing monomer(s)
 - v) additional non-ionic monomer(s).
- as the anionic polymer c).
- 35
8. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the weight ratio of the ingredients c) and b) is less than 2: 1, preferably less than 1.8:1, particularly preferably less than 1.5:1 and especially between 1.5:1 and 1:5.
- 40
9. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwashing agent, based on its total weight, comprises non-ionic surfactant in quantities of 0.1 to 15 wt.%, preferably 0.2 to 10 wt.%, particularly preferably 0.5 to 8 wt.% and especially from 1.0 to 6 wt.%.
- 45
10. The liquid automatic dishwashing agent according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwashing agent, based on its total weight, comprises enzyme in quantities of 0.1 to 12 wt.%, preferably 0.2 to 10 wt.%, and particularly 0.5 to 8 wt.%.
- 50
11. A process for washing table ware in a dishwasher by using an automatic dishwashing agent according to one of claims 1 to 10.
- 55
12. The process according to claim 11, **characterised in that** no additional water softener and no additional rinse aid is metered into the interior of the dishwasher in the course of the cleaning process.
13. The process according to one of the previous claims, **characterised in that** said process is carried out at temperatures up to a maximum of 55 °C, preferably up to a maximum of 50 °C.
14. Use of an automatic dishwashing agent according to one of claims 1 to 10 for cleaning bleachable stains during automatic dishwashing.

Revendications

- 5
1. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle, liquide, faiblement alcalin et exempt d'agent de blanchiment, possédant une valeur de pH (20 °C) entre 8 et 12, contenant :
- a) de 10 à 60 % en poids de builder ;
 b) de plus de 1,5 % en poids de phosphonate ;
 c) de 0,1 à 20 % en poids, de copolymère anionique, comprenant :
- 10
- i) un ou plusieurs acides carboxyliques insaturés ;
 ii) un ou plusieurs monomères contenant un ou plusieurs groupes d'acides sulfoniques.
2. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle présente une valeur de pH (20 °C) entre 9 et 11,5, de préférence entre 9,5 et 11,5.
- 15
3. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient au moins deux builders choisies parmi le groupe des phosphates, des carbonates et des citrates, la fraction pondérale de ces builders, rapportée au poids total de l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle s'élève de 2 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids et en particulier de 10 à 30 % en poids.
- 20
4. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, rapporté à son poids total, plus de 1,8 % en poids, de préférence plus de 2,2 % en poids et en particulier plus de 2,4 % en poids, de phosphonate.
- 25
5. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient, à titre de phosphonate b), de l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique (HEDP).
6. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, rapporté à son poids total, 0,2 à 18 % en poids, de préférence 0,5 à 15 % en poids et en particulier 1,0 à 12 % en poids du copolymère anionique c).
- 30
7. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, à titre de polymère anionique c), un copolymère comprenant :
- 35
- i) un ou plusieurs acides carboxyliques insaturés ;
 ii) un ou plusieurs monomères contenant un ou plusieurs groupes d'acides sulfoniques ;
 iii) un ou plusieurs autres monomères non ionogènes.
- 40
8. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion des constituants c) et b) est inférieure à 2:1, de préférence inférieure à 1,8:1, de manière particulièrement préférée inférieure à 1,5:1 et en particulier s'élève entre 1,5:1 et 1:5.
- 45
9. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapporté à son poids total, un agent tensioactif non ionique dans des quantités de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,5 à 8 % en poids et en particulier de 1,0 à 6 % en poids.
- 50
10. Agent liquide pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapporté à son poids total, une ou plusieurs enzymes dans des quantités de 0,1 à 12 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids et en particulier de 0,5 à 8 % en poids.
- 55
11. Procédé pour le lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle, en mettant en oeuvre un agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'**au cours du processus de lavage, on n'introduit de manière

EP 2 185 677 B1

dosée aucun adoucisseur d'eau supplémentaire et aucun agent de rinçage supplémentaire dans l'espace interne du lave-vaisselle.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ce procédé est mis en oeuvre à des températures s'élevant au maximum à 55 °C, de préférence au maximum à 50°C.

10 14. Utilisation d'un agent de lavage mécanique pour la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le nettoyage de saletés blanchissables lors du lavage mécanique de la vaisselle.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10133137 [0006]