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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. März 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/032870 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/33 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/063177

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. September 2010 (08.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 029 636.0
21. September 2009 (21.09.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SENDOR-MÜLLER, Dorota** [PL/DE]; Meyerhofstrasse 19, 40589 Düsseldorf (DE). **ZIPFEL, Johannes** [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (DE). **KESSLER, Arnd** [DE/DE]; Humboldtstraße 53, 40789 Monheim am Rhein (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **BASTIGKEIT, Thorsten** [DE/DE]; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2011/032870 A1

(54) Title: DISHWASHER DETERGENT

(54) Bezeichnung : MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a phosphate-free dishwasher detergent, comprising 0.05 to 20% by weight amphoteric polymer and 2 to 40% by weight ethylene diamine disuccinic acid, characterized by excellent residue inhibition and good cleaning and clear rinsing performance.

(57) Zusammenfassung: Phosphat-freie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 0,05 bis 20 Gew.-% amphoteres Polymer sowie 2 bis 40 Gew.-% Ethylendiamindibernsteinsäure, zeichnen sich durch eine hervorragende Belagsinhibierung sowie eine gute Reinigungs- und Klarspülleistung aus.

Maschinelles Geschirrspülmittel

Die vorliegende Anmeldung beschreibt maschinelle Geschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel zur Verbesserung der Reinigungsleistung beim maschinellen Geschirrspülen.

An maschinell gespültes Geschirr werden 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.

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.

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.

Eine technische Möglichkeit, die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln, insbesondere Bleichmittel-freien maschinellen Geschirrspülmitteln, zu verbessern, besteht in der Erhöhung der Alkalität dieser Mittel. Als für den Reinigungs- wie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die für den privaten Endverbraucher vorgesehenen maschinellen Geschirrspülmittel daher Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte. Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

Während die Phosphate also im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des

Umweltschutzes jedoch nicht unproblematisch, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

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

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

Eine weitere Alternative zu den Alkalimetallphosphaten, die als alleiniger Gerüststoff, vorzugsweise jedoch in Kombination mit Citraten, eingesetzt wird, ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA). MGDA-haltige maschinelle Geschirrspülmittel werden beispielsweise in dem europäischen Patent EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) oder in der europäischen Patentanmeldung EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser) beschrieben.

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

Es stellte sich somit die Aufgabe, Phosphat-freie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die sich im Hinblick auf ihr Belagsverhalten gegenüber herkömmlichen Phosphat-freien maschinellen Geschirrspülmitteln auszeichnen. Es sollten also leistungsverbesserte Reinigungsmittel sowie entsprechende Reinigungsverfahren zur Verfügung gestellt werden.

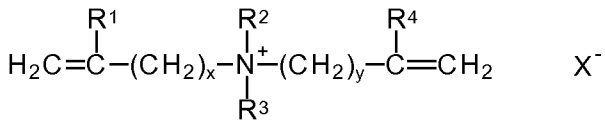
Diese Aufgabe wird durch die Kombination von amphoterem Polymer mit Ethylendiamindibesteinsäure gelöst.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Phosphat-freies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:
a) 0,05 bis 20 Gew.-% amphoteres Polymer,
b) 2 bis 40 Gew.-% Ethylendiamindibernsteinsäure.

„Amphotere Poylmere“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

Bevorzugte amphotere Polymere weisen eine Monomereinheit der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ auf, in der jeder Rest R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substitutierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1, R^2, R^3, R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

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

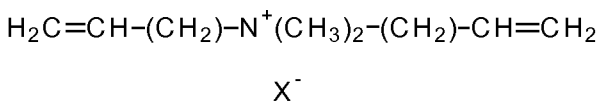


bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid,

Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

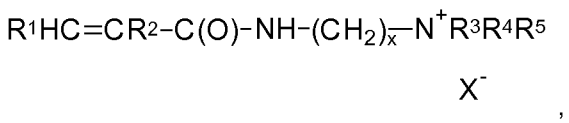
Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

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



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

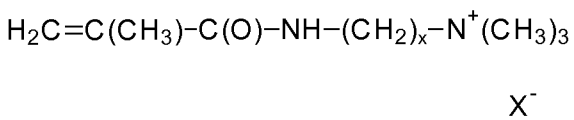
Weitere besonders bevorzugte amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



,

in der R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung amphotere Polymere, welche eine kationsche Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2, R^3, R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von X^-= Chlorid auch als MAPTAC (Methyacrylamidopropyl-trimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

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

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

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

Bevorzugt einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.
Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacryl-amidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere

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

Der Gewichtsanteil des amphoteren Polymers am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%.

Als zweiten wesentlichen Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Ethylendiamindibernsteinsäure (EDDS), wobei bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 3,0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8,0 bis 25 Gew.-% Ethylendiamindibernsteinsäure enthält. Maschinelle Geschirrspülmittel, die als Komplexierungsmittel Ethylendiamindibersteinsäure enthalten, werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 2006/029806 A1 (BASF) beschrieben.

Die Bezeichnung „Ethylendiamindibernsteinsäure“ (EDDS) umfasst neben den freien Säuren auch deren Salze, beispielsweise deren Natrium- oder Kaliumsalze. Bezüglich des in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Gewichtsanteils der Ethylendiamindibernsteinsäure ist bei Einsatz des Säuresalzes auf den Gewichtsanteil der freien Säure abzustellen, das heißt, vom Gewichtsanteil des Salzes auf den Gewichtsanteil der Säure umzurechnen.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind niederalkalisch und weisen einen pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 9 und 11,5, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5 auf.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise weitere Gerüststoffe, enthalten jedoch kein Phosphat.

Eine erste Gruppe einsetzbarer Gerüststoffe sind die anorganischen Gerüststoffe, insbesondere die Carbonate und Silikate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel bezogen auf sein Gesamtgewicht, 2,0 bis 50 Gew.-% (Hydrogen)carbonat, vorzugsweise 4,0 bis 45 Gew.-% (Hydrogen)carbonat und insbesondere 8,0 bis 40 Gew.-% (Hydrogen)carbonat enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
(Hydrogen)carbonat	2,0 bis 50	4,0 bis 45	8,0 bis 45	8,0 bis 45
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Zur Gruppe der mit Vorzug eingesetzten Silikate zählen kristalline schichtförmige Silikate ebenso wie amorphe Silikate. Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten dagegen vorzugsweise keine Zeolithe.

Mit Vorzug werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$ eingesetzt, 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. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel. In Bezug auf die

Belagsbildung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Gewichtsanteil des Silikats am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels zu begrenzen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten daher weniger als 8,0 Gew.-% Silikat, besonders bevorzugt weniger als 6,0 Gew.-% Silikat und insbesondere weniger als 4,0 Gew.-% Silikat, also beispielsweise zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-% Silikat.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na_2O : 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.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 3 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Silikat	0,1 bis 20	0,2 bis 15	0,4 bis 10	0,4 bis 10
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Ein besonders bevorzugter Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel ist das Citrat. Die Bezeichnung „Citrat“ umfasst dabei ebenso die Citronensäure wie auch deren Salze, insbesondere deren Alkalimetallsalze. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten Citrat, vorzugsweise Natriumcitrat, in Mengen von 12 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 4 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	12 bis 50	12 bis 50	15 bis 40	15 bis 30
Carbonat	5,0 bis 50	10 bis 45	10 bis 45	20 bis 40
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Weitere 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 Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.

Durch den Zusatz von Phosphonat konnten die Belagseigenschaften erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel weiter verbessert werden.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 5 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Phosphonat	1,0 bis 8,0	1,2 bis 6,0	1,2 bis 6,0	1,5 bis 4,0
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Eine weitere Gruppe organischer Gerüstsubstanzen sind die polymeren Sulfonate. Bevorzugte Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

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

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

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 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 $–(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, -COO-$(CH_2)_k$- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-CH_2- und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

H_2C=CH-X-SO_3H
H_2C=$C(CH_3)$-X-SO_3H
HO_3S-X-(R^6)C=$C(R^7)$-X-SO_3H,

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

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-propen1-sulfonsäure, 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.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten polymeren Sulfonate beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen der ungesättigten Carbonsäuren i) und der ungesättigten Sulfonsäuren 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.

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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die polymeren Sulfonate 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.

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, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $–CH_2-$, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methlypenten-1, 3-Methlypenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Diemthylhexen-1, 2,5-Dimethlyhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-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-Propylstryol, 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.

Maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens ein anionisches Copolymer, umfassend

i) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren
ii) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren
iii) optional weitere nichtionische Monomere

enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Der Gewichtsanteil dieser Polymere am Gesamtgewicht der maschinellen Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 6 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
anionisches Copolymer	2,0 bis 20	2,5 bis 15	2,5 bis 15	2,5 bis 10 [2)]
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

[2)] anionisches Copolymer, umfassend

i) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren

ii) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren

iii) weitere nichtionische Monomere

Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als weiteren Bestandteil Tenside, vorzugsweise nichtionische und/oder amphotere Tenside.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Schmelzpunkte der in dem erfindungsgemäßen Tensidsystem eingesetzten nichtionischen Tenside die Belagsbildung beim maschinellen Geschirrspülen beeinflussen. Voraussetzung für diese technische Wirkung ist u.a., dass mindestens eines der eingesetzten Tenside einen Schmelzpunkt oberhalb 25°C aufweist. Bevorzugt werden insbesondere solche erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, bei denen mindestens ein nichtionisches Tensid einen Schmelzpunkt oberhalb 28°C, vorzugsweise oberhalb 31°C aufweist.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

Neben den vorgenannten Faktoren wird die belagsinhibierende Wirkung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel weiterhin auch durch die Struktur der eingesetzten nichtionischen Tenside beeinflusst. So wurden besonders überzeugende Ergebnisse im Hinblick auf die Belagsinhibierung insbesondere durch endgrupperverschlossene nichtionische Tenside aus der Gruppe der Hydroxymischether erzielt. Diese nichtionischen Tenside haben sich den weiteren bekannten nichtionischen Tensiden des Standes der Technik als überlegen erwiesen.

Ein weiterer bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind

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

- R^1 und R^2 für einen C_{2-26}-Alkylrest stehen;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen mindestens eines der nichtionischen Tenside die vorgenannte allgemeine Formel aufweist, sind aufgrund ihres besseren Belagsbildes bevorzugt.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, 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.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 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.
Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{15-40}$-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether.

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

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, 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-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $–CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R^3 = H) oder Propylenoxid- (R^3 = CH_3) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1, R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-R^2 erwiesen, in der

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

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{10-80}$-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{40-80}$-2-hydroxyalkylether

Erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von anionischen Tensiden.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8,0	1,0 bis 6,0 [2)]
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

[2)] nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{10-80}$-2-hydroxyalkylether

Neben den zuvor beschriebenen Polymeren, Gerüststoffen und nichtionischen Tensiden enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise weitere wasch- und reinigungsaktive Inhaltsstoffe, insbesondere Wirkstoffe aus der Gruppe der Enzyme, der Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, der Glaskorrosionsinhibitoren, der Korrosionsinhibitoren, der Duft- oder Farbstoffe.

Als weiteren Bestandteil können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Enzym(e) 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. Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin Enzym(e), vorzugsweise Protease und/oder Amylase, insbesondere Amylase.

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

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

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

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

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

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzym-Zubereitung(en) in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.

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

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

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.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 8 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als weiteren Bestandteil ein Bleichmittel enthalten, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.
Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten

Ausführungsformen zwischen 2,0 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4,0 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6,0 und 15 Gew.-%.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 9 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
Natriumpercarbonat	2,0 bis 30	4,0 bis 20	4,0 bis 20	4,0 bis 20
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1)] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

Als Bleichaktivatoren können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Bleichaktivatoren enthalten. Diese Verbindungen ergeben unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten Kohlenstoffatomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

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

Zusätzlich oder alternativ zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise mindestens einen Bleichkatalysator. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt,

die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = $OC(O)CH_3$).

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_4-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

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

Einige beispielhafte Rezepturen für besonders bevorzugte phosphatfreie erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 10 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	12 bis 50	12 bis 50	15 bis 40	15 bis 30
Carbonat	5,0 bis 50	10 bis 45	10 bis 45	20 bis 40
Phosphonat	1,0 bis 8,0	1,2 bis 6,0	1,2 bis 6,0	1,5 bis 4,0
Amphoteres Polymer	0,05 bis 10	0,05 bis 7,0	0,05 bis 5,0	0,05 bis 5,0 [1)]
EDDS	2,0 bis 40	3,0 bis 35	4,0 bis 30	8,0 bis 25
nichtionischesTensid	0,5 bis 8,0	1,0 bis 8,0	2,0 bis 7,0	2,0 bis 7,0 [2)]
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8,0
Natriumpercarbonat	2,0 bis 30	4,0 bis 20	4,0 bis 20	4,0 bis 20
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[1] Copoylmer der Acrylsäure mit Dimethyl(diallyl)ammonium-chlorid

[2] nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{10-80}$-2-hydroxyalkylether

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in den dem Fachmann bekannten Konfektionsformen, also beispielsweise in fester oder flüssiger Form aber auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

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

Sofern sie in flüssiger Form konfektioniert werden, enthalten bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bezogen auf ihr Gesamtgewicht einen Wassergehalt von vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 und 60 Gew.-% und insbesondere 35 und 55 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, werden besonders bevorzugt.

Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen. Besonders bevorzugt werden insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

Erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel liegen in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrschichtigen Tablette vor.

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

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

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

Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

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

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

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

Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7

Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, ist beispielsweise die Citronensäure.

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, 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.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungs- und Trocknungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verringerte Belagsbildung aus. Die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Verminderung der Belagsbildung auf Glasoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Patentansprüche

1. Phosphat-freies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:
a) 0,05 bis 20 Gew.-% amphoteres Polymer,
b) 2 bis 40 Gew.-% Ethylendiamindibernsteinsäure.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% amphoteres Polymer enthält.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das amphotere Polymer als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 3,0 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8,0 bis 25 Gew.-% Ethylendiamindibernsteinsäure enthält.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 2,0 bis 50 Gew.-% (Hydrogen)carbonat, vorzugsweise 4,0 bis 45 Gew.-% (Hydrogen)carbonat und insbesondere 8,0 bis 40 Gew.-% (Hydrogen)carbonat enthält.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-% Phosphonat enthält.

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 2,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
i) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren,
ii) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren,
iii) optional weitere ionische oder nichtionische Monomere
enthält.

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzymzubereitung in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.

9. 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.

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel in flüssiger Form vorliegt, wobei das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Wassergehalt von vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 und 60 Gew.-% und insbesondere 35 und 55 Gew.-% aufweist.

11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrschichtigen Tablette vorliegt.

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

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

14. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Verminderung der Belagsbildung auf Glasoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/063177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/33 C11D3/37
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 835 925 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 15 April 1998 (1998-04-15) page 1, lines 49-51; claims page 3, lines 19-20 page 7, lines 16-28 page 8, lines 25-36	1-14
Y	EP 0 560 519 A2 (ROHM & HAAS [US]) 15 September 1993 (1993-09-15) claims; examples	1-14
Y	WO 99/05248 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 4 February 1999 (1999-02-04) pages 33-35; claims; examples 2,3,5	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 November 2010	07/12/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pfannenstein, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/063177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0835925 A2	15-04-1998	BR 9704666 A	20-07-1999
		CA 2214615 A1	09-03-1998
		TR 9700924 A2	21-03-1998
		ZA 9707875 A	02-03-1999
EP 0560519 A2	15-09-1993	AT 169331 T	15-08-1998
		AU 3388293 A	16-09-1993
		DE 69320082 D1	10-09-1998
		DE 69320082 T2	06-05-1999
WO 9905248 A1	04-02-1999	AT 277998 T	15-10-2004
		AU 8864298 A	16-02-1999
		BR 9811023 A	19-09-2000
		CA 2296719 A1	04-02-1999
		DE 69826671 D1	04-11-2004
		DE 69826671 T2	10-02-2005
		EP 0998548 A1	10-05-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/063177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/33 C11D3/37
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 835 925 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 15. April 1998 (1998-04-15) Seite 1, Zeilen 49-51; Ansprüche Seite 3, Zeilen 19-20 Seite 7, Zeilen 16-28 Seite 8, Zeilen 25-36	1-14
Y	EP 0 560 519 A2 (ROHM & HAAS [US]) 15. September 1993 (1993-09-15) Ansprüche; Beispiele	1-14
Y	WO 99/05248 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Seiten 33-35; Ansprüche; Beispiele 2,3,5	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. November 2010	07/12/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Pfannenstein, Heide

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/063177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0835925 A2	15-04-1998	BR 9704666 A	20-07-1999
		CA 2214615 A1	09-03-1998
		TR 9700924 A2	21-03-1998
		ZA 9707875 A	02-03-1999
EP 0560519 A2	15-09-1993	AT 169331 T	15-08-1998
		AU 3388293 A	16-09-1993
		DE 69320082 D1	10-09-1998
		DE 69320082 T2	06-05-1999
WO 9905248 A1	04-02-1999	AT 277998 T	15-10-2004
		AU 8864298 A	16-02-1999
		BR 9811023 A	19-09-2000
		CA 2296719 A1	04-02-1999
		DE 69826671 D1	04-11-2004
		DE 69826671 T2	10-02-2005
		EP 0998548 A1	10-05-2000