(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 187 796 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.04.2012 Patentblatt 2012/17

(21) Anmeldenummer: **08759944.5**

(22) Anmeldetag: **23.05.2008**

(51) Int Cl.:
A47L 15/00 *(2006.01)* ***C11D 3/37*** *(2006.01)*
C11D 11/00 *(2006.01)* ***C11D 3/06*** *(2006.01)*
C11D 3/20 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/056343

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/033830 (19.03.2009 Gazette 2009/12)

(54) **REINIGUNGSVERFAHREN**

CLEANING PROCESS

PROCÉDÉ DE NETTOYAGE

(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 102007042859**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.2010 Patentblatt 2010/21

(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)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 659 872
EP-A- 1 321 509
EP-A- 1 321 512
WO-A-02/20708

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 2 187 796 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr. Insbesondere betrifft diese Anmeldung ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr, bei welchem Reinigungsmittel zeitversetzt in das Innere einer Geschirrspülmaschine dosiert werden.

[0002] Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tabletten, zunehmend jedoch auch in flüssiger Form angeboten.

[0003] Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungsleistung dieser Mittel, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungsleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird. Hierzu wurden den Reinigungsmitteln vorzugsweise neue Inhaltsstoffe, beispielsweise wirksamere Tenside, Polymere oder Bleichmittel zugesetzt. Da neue Inhaltsstoffe jedoch nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen und die pro Reinigungsgang eingesetzte Menge der Inhaltsstoffe aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen nicht in beliebigem Maße erhöht werden kann, sind diesem Lösungsansatz natürliche Grenzen gesetzt.

[0004] Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Leistungsprofils bestehender Wasch- oder Reinigungsmittel besteht in der Entwicklung neuer Konfektionsformen, beispielsweise in der Kombination fester und flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile. Entsprechende Reinigungsmittel werden beispielsweise in neuartigen wasserlöslichen Verpackungen miteinander kombiniert.

[0005] Dieser Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren für die maschinelle Geschirreinigung dahingehend zu verbessern, dass diese Verfahren ohne den Einsatz zusätzlicher Inhaltsstoffe oder eine Erhöhung der Dosiermenge auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch eine verbesserte Reinigungsleistung sowie eine verbesserte Trocknung des gereinigten Geschirrs aufweisen.

[0006] Diese Aufgabe wurde durch ein spezielles Geschirrreinigungsverfahren gelöst, bei welchem ein Tensid- und Polymer-haltiges Reinigungsmittel zeitversetzt in das Innere einer Geschirrspülmaschine dosiert wird.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein

a) nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt $t1 < t$ in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt $t2 > t$ in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0008] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Innenraum einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, insbesondere einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine.

[0009] Das maschinelle Reinigungsprogramm wird bei einer Geschirrspülmaschine in der Regel vor Durchführung des Geschirrspülverfahrens durch den Verbraucher durch Auswahl aus einer Programmliste festgelegt, wobei hierbei insbesondere die Temperatur der Spülflotte während des Reinigungsverfahrens, die Zeitdauer des Verfahrens oder die eingesetzten Reinigungsmittel und - hilfsmittel definiert werden ("2in1" und "3in1" Programme).

[0010] Unabhängig von der Temperatur und der Zeitdauer umfasst das maschinelle Geschirrspülverfahren bzw. das durch den Verbraucher ausgewählte Reinigungsprogramm der Geschirrspülmaschine mindestens zwei Spülgänge ausgewählt aus einen Vorspülgang, einen Reinigungsgang und einem Klarspülgang. Diese Spülgänge sind beispielsweise durch unterschiedliche Dauer, Wasserverbrauch und Temperaturverläufe gekennzeichnet, wobei die im Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zwischen den Spülgängen wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt und gegebenenfalls durch Zufluss von Frischwasser ergänzt wird. In der Regel erfolgt dieser Austausch der Spülflotte durch ein in die Geschirrspülmaschine integriertes Pumpensystem.

[0011] Das anteilsweise Abpumpen der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine erfolgt vorzugsweise derart, dass wenigstens 5 Vol.-%, bevorzugt 10 Vol.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 Vol.-% und insbesondere mindestens 60 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine abgepumpt werden. In besonders bevorzugten Verfahren werden zwischen 5 und 99 Vol.-% der Spülflotte, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-% der Spülflotte, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte abgepumpt.

[0012] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige

Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend

a) nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0013] Selbstverständlich ist auch ein vollständiges Abpumpen der Spülflotte möglich, allerdings ist die vollständige Entfernung der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine mit vergleichsweise großem Zeit- und Energieaufwand verbunden und aus diesem Grunde weniger bevorzugt.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl vor als auch nach dem anteilsweisen Abpumpen der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend nichtionische Tenside und anionische Polymere in den Innenraum der Geschirrspülmaschine und damit in die im Innenraum befindliche Spülflotte eindosiert wird. Die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten t1 und t2 kann variieren, wobei erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die zeitliche Differenz zwischen den Zeitpunkten t1 und t2 5 bis 50 Minuten, vorzugsweise 10 bis 40 Minuten und insbesondere 15 bis 30 Minuten beträgt, bevorzugt werden.

[0015] Die Temperatur der Spülflotte beträgt zum Zeitpunkt t1 vorzugsweise zwischen 12 und 45°C, bevorzugt zwischen 15 und 40°C und insbesondere zwischen 20 und 35°C und zum Zeitpunkt t2 vorzugsweise zwischen 30 und 65°C, bevorzugt zwischen 35 und 60°C und insbesondere zwischen 40 und 55°C. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t2 oberhalb der Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t1. Ein entsprechender Temperaturverlauf, bei welchem die Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t2 oberhalb der Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t1 liegt, hat sich hinsichtlich der Reinigungs- und Klarspülleistung als überlegen erwiesen.
Alternativ kann das erfindungsgemäße Geschirrreinigungsverfahren selbstverständlich auch derart ausgeführt werden, dass die Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t2 unterhalb der Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t1 liegt oder mit dieser identisch ist.

[0016] Das Gewichtsverhältnis der eindosierten Mengen m1 und m2 beträgt in bevorzugten Verfahrensvarianten zwischen 20:1 und 2:1, vorzugsweise zwischen 15:1 und 3:1 und insbesondere zwischen 12:1 und 4:1.

[0017] Kennzeichnend für die im dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel ist deren Gehalt an nichtionischen Tensiden und anionischen Polymeren.

[0018] Als in Bezug auf die Reinigungsleistung und die Trocknung besonders wirkungsvoll haben sich die nichtionischen Tenside erwiesen.

[0019] 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.

[0020] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethyl-aminoxid 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.

[0021] 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.

[0022] 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 C_{12-14}-Alkohole mit

3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-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 eingeengte 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.

[0023] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20}-Monohydroxy-alkanolen oder C_{6-20}-Alkylphenolen oder C_{16-20}-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 (C_{16-20}-Alkohol), vorzugsweise einem C_{18}-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. Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0024] 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.

[0025] 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.

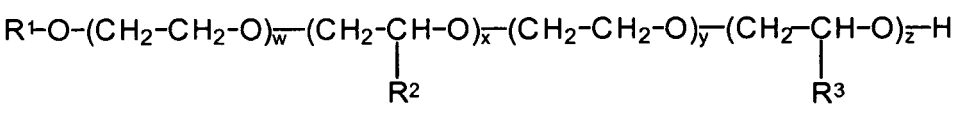
[0026] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0027] 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 Blockcopolymereinheiten 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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 R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten

C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0031] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 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.

[0032] 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 $-CH_2CH_2-CH_3$ bzw. $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0033] 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 von1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

Tenside der allgemeinen Formel R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$,-$(A'O)_x(A''O)_y(A'''O)_z$-R^2, in der R^1 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 $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-H_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ 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.

[0034] 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.

[0035] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_yO]_yCH_2CH(OH)R^2$, 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.

[0036] 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.

[0037] 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 Geschirrreinigung deutlich verbessert werden.

[0038] 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-, 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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]x[CH_2]_kOCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 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.

[0039] 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- ($R^3 = H$) 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.

[0040] 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 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] In bevorzugten Verfahrensvarianten enthält das maschinelle Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 8 Gew.-% enthält. Besonders bevorzugt werden Verfahrensvarianten, in denen in denen das nichtionische Tensid in dem maschinellen Geschirrspülmittel A, bezogen auf dessen Gesamtgewicht, in Mengen von 0,5 bis 5,0 Gew.-% enthalten ist.

[0044] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0045] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0046] In Ergänzung zu den nichtionischen Tensiden können in dem erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrreinigungsverfahren auch anionische oder amphotere Tenside, vorzugsweise in Kombination mit Entschäumern bzw. Schauminhibitoren eingesetzt werden.

[0047] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-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 C_{12-18}-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.

[0048] 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.

[0049] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohote, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-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 C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0050] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-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.

[0051] 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 C_{8-18}-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 eingeengter 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.

[0052] Als amphotere Tenside eignen sich beispielsweise Betaine oder Alkylamidoalkylamine..

[0053] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise der Formel $(R^A)(R^B)(R^C)N^+CH_2COO$, 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 C_{10}-C_{18}-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetaine und C_{11}-C_{17}-Alkylamidopropyl-dimethyl-carboxymethylbetaine, bzw. Formel R^1-[CO-X-$(CH_2)_n]_x$-$N^+(R^{II})(R^{III})$-$CH_2)_m$-[CH(OH)-$CH_2]_y$-Y^-, in der

R^I	ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22}-Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18}-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16}-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14}-Alkylrest,
X	NH, NR^{IV} mit dem C_{1-4}-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 C_{1-4}-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, SO_3, $OPO(OR^v)O$ oder $P(O)(OR^v)O$, wobei R^v ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4}-Alkylrest ist.

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

[0054] Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel A1, die Alkylamidobetaine der Formel A2, die Sulfobetaine der Formel A3 und die Amidosulfobetaine der Formel A4,

$$R'\text{-}N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2COO^- \quad (A1)$$

$$R^1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2)_3\text{-}N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2COO^- \quad (A2)$$

$$R^1\text{-}N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2CH(OH)CH_2SO_3^- \quad (A3)$$

$$R^1\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}N^+(CH_3)_2\text{-}CH_2CH(OH)CH_2SO_3\text{-} \quad (A4)$$

in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel A hat.

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

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 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, Ricinoteamidopropyl 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 (Cocoamidopropylbetain). Ein besonders bevorzugtes Amphotensid ist Capryl/Capramidopropyl Betaine (CAB), das beispielsweise unter dem Handelsnamen *Tegotens® B 810* von der *Th. Goldschmidt* AG erhältlich ist.

[0055] 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 C_{6-22}-Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18}-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16}-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14}-Alkylrest,
R^{VII}	ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4}-Alkylrest, vorzugsweise H,
i	eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
R^{VIII}	ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (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,
l	0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,
Z	CO, SO_2, $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4}-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.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln B1 bis B4,

$$R^{VI}\text{-CO-NH-}(CH_2)_2\text{-N}(RV^{III}CH_2CH_2O\text{-}CH_2\text{-COOM} \quad \text{(B1)}$$

$$R^{VI}\text{-CO-NH-}(CH_2)_2\text{-N}(R^{VIII})\text{-}CH_2CH_2O\text{-}CH_2CH_2\text{-COOM} \quad \text{(B2)}$$

$$R^{VI}\text{-CO-NH-}(CH_2)_2\text{-N}(R^{VIII})\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH_2CH(OH)CH_2\text{-}SO_3M \quad \text{(B3)}$$

$$R^{VI}\text{-CO-NH-}(CH_2)_2\text{-N}(R^{VIII})CH_2CH_2O\text{-}CH_2CH(OH)CH_2\text{-}OPO_3HM \quad \text{(B4)}$$

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

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, 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.

[0056] 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.

[0057] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Reinigungsmittel anionische Polymere. Als anionische Polymere können alle dem Fachmann bekannten wasch- oder reinigungsaktiven anionischen Polymere eingesetzt werden.

[0058] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, das anionische Polymer in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% enthält. Entsprechende Mittel haben sich in den erfindungsgemäßen Verfahren besonders in Bezug auf optimale Reinigungs- und Klarspülergebnisse als vorteilhaft erwiesen.

[0059] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0060] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0061] Geeignete anionische Polymere sind beispielsweise die polymeren Polycarboxylate, insbesondere die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0062] 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.

[0063] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0064] Erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anionischen Polymer um ein Homo- und/oder Copolymer der Acrylsäure oder Methacrylsäure handelt, werden bevorzugt.

[0065] Alternativ oder in Ergänzung zu den vorgenannten Polycarboxylaten können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten anionischen Polymere auch Sulfonsäuregruppen enthalten.

[0066] Erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anionischen Polymer um ein Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren
ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren handelt werden bevorzugt.

[0067] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren ii) sind solche der Formel

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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, geradkettigter 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, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2CH_2-$ und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-.

[0068] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H,$$

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, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0069] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propan-sulfonsäure, 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.

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] Weitere geeignete anionische Polymere sind die hydrophob modifizierten anionischen Polymere, beispielsweise anionische Polymere, umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)X\text{-}R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, $\times$ für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
iii) gegebenenfalls weitere Monomere

[0073] Als Monomere i) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, 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, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0074] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionisches Polymer, umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)$-X-R^4, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2$-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
iii) gegebenenfalls weitere Monomere

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0075] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionisches Polymer, umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)$-X-R^4, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2$-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
iii) gegebenenfalls weitere Monomere

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0076] Besonders bevorzugte Carboxylgruppen-haltige Monomere i) der vorgenannten hydrophob modifizierten anionischen Polymere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

[0077] Als nichtionische Monomere ii) werden Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)$-X-R^4 eingesetzt. Besonders bevorzugte derartige Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-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-Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-a-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-Ethyl-hexylester, 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.

[0078] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer d) neben den Monomeren i) und ii) weiterhin ein drittes Monomer iii) aus der Gruppe der Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere.

[0079] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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, geradkettigter 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, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0080] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H,$$

in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, $-CH_3$, $-H_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit k = 1 bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0081] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propan-sulfonsäure, 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.

[0082] 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.

[0083] 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.

[0084] Ein weiterer besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionisches Polymer, umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)\text{-}X\text{-}R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0085] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche

wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) anionisches Polymer, umfassend

i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)$-X-R^4, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH_3 oder -C_2H_5 steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH_2-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0086] Als weiteren Bestandteil kann das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte maschinelle Geschirrspülmittel A einen oder mehrere Gerüststoffe enthalten. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Silikate, Carbonate und organischen Cobuilder aber auch die Phosphate.

[0087] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und weitere organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0088] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0089] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Zitrat enthält.

[0090] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)
c) 10 bis 50 Gew.-% Zitrat

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0091] Bevorzugt wird weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)

c) 10 bis 50 Gew.-% Zitrat

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0095] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in dem maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A.

[0096] In Ergänzung der Wirkstoffkombination aus nichtionischem Tensid und anionischem Polymer werden in einer bevorzugten Verfahrensvariante Komplexbildner, vorzugsweise Phosphonate, eingesetzt. Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülverfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel A einen Komplexbildner, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und/oder Methylglycindiessigsäure enthält.

[0097] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure) (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.

[0098] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel A enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

[0099] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0100] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Besonders bevorzugt werden solche maschinellen Geschirrspülmittel A, welche als Phosphonate sowohl 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) als auch Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von HEDP zu DTPMP zwischen 20:1 und 1:20, vorzugsweise zwischen 15:1 und 1:15 und insbesondere zwischen 10:1 und 1:10 beträgt.

[0101] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Gewichtsanteil des/der Phosphonate (s) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels geringer als der Gewichtsanteil des/der Polymere(s) b). Mit anderen Worten werden solche Mittel besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis des Gewichtsanteils von Polymer b) zum Gewichtsanteil des Phosphonats 200:1 bis 2:1, bevorzugt 150:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 100:1

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

[0102] Der Gewichtsanteil dieser Komplexbildner, insbesondere die Summe der Gewichtsanteile von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Methylglycindiessigsäure (MGDA) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

[0103] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)
c) 15 bis 40 Gew.-% Phosphat oder 15 bis 40 Gew.-% Zitrat
d) 0,5 bis 8 Gew.-% Phosphonat(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0104] Bevorzugt wird weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e)
c) 15 bis 40 Gew.-% Phosphat oder 15 bis 40 Gew.-% Zitrat
d) 0,5 bis 8 Gew.-% Phosphonat(e)

zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0105] Zur Steigerung der Reinigungsleistung sind in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1 x 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.

[0106] 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.

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] 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.

[0110] 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).

[0111] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

[0112] 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.

[0113] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0114] 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.

[0115] Bevorzugt werden insbesondere solche maschinellen Geschirrspülverfahren, bei denen das Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 4 Gew.-% Enzym(e) enthält.

[0116] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e), vorzugsweise Sulfonsäure Gruppen haltige(s) Polymer(e)
c) 15 bis 40 Gew.-% Phosphat oder 15 bis 40 Gew.-% Zitrat
d) 0,5 bis 5 Gew.-% Enzym(e)

zu einem Zeitpunkt $t1 < t$ in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt $t2 > t$ in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0117] Bevorzugt wird weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t zwischen 5 und 99 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 80 Vol.-% und insbesondere zwischen 40 bis 70 Vol.-% der Spülflotte aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A

a) 0,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
b) 0,2 bis 20 Gew.-% anionische(s) Polymer(e), vorzugsweise Sulfonsäure Gruppen haltige(s) Polymer(e)
c) 15 bis 40 Gew.-% Phosphat oder 15 bis 40 Gew.-% Zitrat
d) 0,5 bis 5 Gew.-% Enzym(e)

zu einem Zeitpunkt $t1 < t$ in einer Menge m1 und zu einem Zeitpunkt $t2 > t$ in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

[0118] Bevorzugt eingesetzte maschinelle Geschirrspülmittel A enthalten weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde 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.

Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0119] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0120] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäß eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0121] Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0122] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co- , Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0123] 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 $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN_6)_2(PF_6)2$ (OAC = $OC(O)CH_3$).

[0124] 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.

[0125] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.% und insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-% eingesetzt.

[0126] Neben den in dem maschinellen Geschirrspülmittel enthaltenen Aktivsubstanzen hat sich insbesondere der pH-Wert des eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittels als für die Reinigungs-, Klarspül- und Trocknungsergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens relevant erwiesen. Besonders gute Ergebnisse werden demnach mit maschinellen Geschirrspülmitteln erzielt, deren 1-%ige wässrige Lösung (20°C) einen pH-Wert oberhalb 7, vorzugsweise zwischen 7 und 12 besonders bevorzugt zwischen 9 und 11 aufweist. Entsprechende Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel A einen pH- Wert (20°C, 1-%ige wässrige Lösung) oberhalb 7, vorzugsweise zwischen 7 und 12, besonders bevorzugt zwischen 9 und 11 aufweist, werden daher erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt.

[0127] Die überraschenden Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens treten insbesondere in solchen maschinellen Geschirrspülverfahren zutage, in denen kein enthärtetes Spülwasser eingesetzt wird. (Als "Spülwasser" wird das die

Spülflotte Wasser bezeichnet). Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Spülwasser weist daher vorzugsweise eine Härte oberhalb 5°dH, bevorzugt oberhalb 10°dH, besonders bevorzugt oberhalb 15°dH und insbesondere oberhalb 20°dH auf.

[0128] Die erfindungsgemäß eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel A können in fester oder flüssiger Form konfektioniert aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0129] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen, vorzugsweise auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0130] Die erfindungsgemäß eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel A 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.

[0131] Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedlichen 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. Erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel A in flüssiger Form vorliegt, werden jedoch aufgrund verbesserter Reinigungs-, Klarspül- und Trocknungsergebnisse bevorzugt.

[0132] Die maschinellen Geschirrspülmittel A 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.

[0133] 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.

[0134] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0135] In einer alternativen Angebotsform können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel A mittels eines wasserunlöslichen Vorratsbehälters in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird. Dieser Vorratsbehälter weist vorzugsweise zwei oder mehr Kammern auf, in welchen das maschinelle Geschirrspülmittel A beispielsweise in Form voneinander getrennter Teilrezepturen vorliegt. Der wasserunlösliche Vorratsbehälter kann in die Geschirrspülmaschine integriert sein, kann aber auch die Form einer üblichen Zwei- oder Mehrkammerflasche aufweisen.

[0136] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Reinigungsverfahren gegenüber herkömmlichen Verfahren durch eine verbesserte Reinigungs- und Klarspülwirkung, sowie eine verbesserte Trocknung des gereinigten Geschirrs aus. Die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülverfahrens zur Verringerung der Belagsbildung beim maschinellen Geschirrspülen bzw. zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen sind weitere Gegenstände dieser Anmeldung.

Beispiele

[0137] Es wurden die Trocknungs-, Belags- und die Reinigungsleistung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens in Abhängigkeit von Art der Dosierung des eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittels bestimmt.

[0138] Hierzu wurde Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele 1730; Programm 55° Normal 3in1 Extra Trocknung) mit 33 ml (16,5 ml F1 und 16,5 ml F2) eines maschinellen Geschirrspülmittels bei einer Wasserhärte von 21 °dH gespült.

[0139] Die Zusammensetzung der eingesetzten Geschirrspülmittel F1 und F2 kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Rohstoff	F1 [Gew.-%]	F2 [Gew.-%]
KTTP	17,5	10,0
Nichtionisches Tensid	4,0	--
Protease	2,0	--
Amylase	1,0	--
Phosphonat	3,0	5,0
Verdicker	4,0	--

(fortgesetzt)

Rohstoff	F1 [Gew.-%]	F2 [Gew.-%]
Org. Lösungsmittel	3,0	3,0
Anionisches Polymer	--	8,6
Soda	--	7,0
Wasser, Misc	Add 100	Add 100

Hydroxymischether der allgemeinen Formel C_{6-24}-$CH(OH)CH_2O$-$(EO)_{20-120}$-C_{2-26}

[0140] Die folgenden drei Versuche wurden durchgeführt:

Versuch V1: Jeweils 16,5 ml der Zusammensetzung F1 und F2 wurden zeitgleich im Hauptspülgang des Geschirrspülverfahrens in den Maschineninnenraum eindosiert;

Versuch V2: Es wurden 12,5 ml der Zusammensetzung F1 und 16,5 ml der Zusammensetzung F2 im Hauptspülgang des Geschirrspülverfahrens in den Maschineninnenraum eindosiert; zusätzlich wurden im nachfolgenden Klarspülgang (nach anteilsweisem Austausch der Spülflotte) 4 ml der Zusammensetzung F1 in den Maschineninnenraum eindosiert;

Versuch E1: Jeweils 14,5 ml der Zusammensetzungen F1 und F2 wurden zeitgleich im Hauptspülgang des Geschirrspülverfahrens in den Maschineninnenraum eindosiert; zu- sätzlich wurden im nachfolgenden Klarspülgang (nach anteilsweisem Austausch der Spülflotte) jeweils 2 ml der Zusammensetzungen F1 und F2 in den Maschineninnenraum eindosiert

[0141] Bezüglich der Reinigungsleistung (bestimmt nach IKW) wurden zwischen den beiden Verfahrensvarianten keine signifikanten Unterschiede festgestellt.
Der Trocknungsindex wurde nach EN-Norm bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	V1	V2	E1
Trocknungsindex	0,60	0,85	0,80
Belagsbildung	Keine Beläge	Belagsbildung	Keine Beläge

[0142] Ausgehend von den Ergebnissen in Versuch V1 konnte demnach in Versuch V2 durch die nachträgliche Dosierung eines Tensid-haltigen Reinigungsmittels der Trocknungsindex verbessert werden, wobei jedoch gleichzeitig die Bildung von Belägen auf der Geschirroberfläche zu beobachten war. Erst durch die nachträgliche Dosierung von Tensid und anionischem Polymer in Versuch E1 konnten sowohl gute Trocknungs- und Belagsergebnisse erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, in dessen Verlauf die in dem Innenraum der Geschirrspülmaschine befindliche wässrige Spülflotte zu einem Zeitpunkt t wenigstens anteilsweise aus dem Innenraum der Geschirrspülmaschine entfernt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein maschinelles Geschirrspülmittel A, enthaltend

   a) nichtionische(s) Tensld(e)
   b) anionische(s) Polymer(e)

   zu einem Zeitpunkt t1 < t in einer Menge m1 und zu einem Zeilpunkt t2 > t in einer Menge m2 in den Innenraum der Geschirrspülmaschine eindosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmlttel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspelmittels A, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 30 Gaw.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 8 Gel.-% enthält.

3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, das anionische Polymer In Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 16 Gel.-% und insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% enthält

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem anionischen Polymer um ein Homo- und/oder copolymer der Acrylsäure oder Methacrylsäure handelt.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem anionischen Polymer um ein Copolymeren aus

   i) ungesättigten Carbonsäuren
   ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
   iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren handelt

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel A

   a) 0,5 bis 10 Gel.-% nichtionische(s) Tensid(e)
   b) 0,2 bis 20 Gel.-% Sulfonsäure Gruppen haltige(s) Polymer(e)
   c) 10 bis 40 Gew.-% Phosphat oder 10 bis 40 Gew.-% Citrat
   d) 0,5 bis 5 Gew.-% Enzym(e) enthält.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel A, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A, 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-% Bleichkatalysator enthält.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel A in flüssiger Form vorliegt.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der eindosierten Mengen m1 und m2 zwischen 20:1 und 2;1, vorzugsweise zwischen 15:1 und 3:1 und insbesondere zwischen 12:1 und 4:1 beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zeitliche Differenz zwischen den Zeitpunkten t1 und t2 5 bis 50 Minuten, vorzugsweise 10 bis 40 Minuten und insbesondere 15 bis 30 Minuten beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Spülflotte zum Zeitpunkt t1 zwischen 12 und 45°C, vorzugsweise zwischen 15 und 40°C und insbesondere zwischen 20 und 35°C beträgt.

13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Waschflotte zum Zeitpunkt t2 zwischen 30 und 65°C, vorzugsweise zwischen 35 und 60°C und insbesondere zwischen 40 und 55°C beträgt.

14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der vorherigen Ansprüche zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

15. Verwendung eines Verfahrens nach einem der der Ansprüche 1 bis 13 zur Verringerung der Belagsbildung beim maschinellen Geschirrspolen.

Claims

1. Process for cleaning tableware in an automatic dishwasher, during which the aqueous cleaning liquor that is present in the interior of the automatic dishwasher is removed, at least partially, from the interior of the automatic dishwasher at a time t, **characterised in that** an automatic dishwasher detergent A, comprising

    a) non-ionic surfactant(s)
    b) anionic polymer(s)

    is metered into the interior of the automatic dishwasher in a quantity m1 at a time t1 < t and in a quantity m2 at a time t2 > t.

2. Process according to claim 1 **characterised in that** the automatic dishwasher detergent A comprises non-ionic surfactant in quantities of 0.1 to 30 wt %, preferably 0.2 to 20 wt %, particularly preferably 0.5 to 10 wt % and especially from 1.0 to 8 wt %, each based on the total weight of the automatic dishwasher detergent A.

3. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the automatic dishwasher detergent A comprises the anionic polymer in quantities of 0.1 to 40 wt %, preferably 0.2 to 20 wt %, particularly preferably 0.5 to 15 wt % and especially from 1.0 to 10 wt %, each based on the total weight of the automatic dishwasher detergent A.

4. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the anionic polymer is a homopolymer and/or copolymer of acrylic acid or methacrylic acid.

5. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the anionic polymer is a copolymer of

    i) unsaturated carboxylic acids
    ii) monomers containing sulfonic acid groups
    iii) optional additional ionic or non-ionogenic monomers.

6. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the dishwasher detergent A comprises

    a) 0.5 to 10 wt % non-ionic surfactant(s)
    b) 0.2 to 20 wt % sulfonic acid group-containing polymer(s)
    c) 10 to 40 wt % phosphate or 10 to 40 wt % citrate
    d) 0.5 to 5 wt % enzyme(s).

7. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the dishwasher detergent A comprises 1 to 20 wt %, preferably 2 to 15 wt % and particularly 4 to 12 wt % sodium percarbonate, each based on the total weight of the automatic dishwasher detergent A.

8. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the dishwasher detergent A comprises 0.01 to 2 wt %, preferably 0.02 to 1 wt % and particularly 0.05 to 0.8 wt % bleach catalyst, each based on the total weight of the automatic dishwasher detergent A.

9. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the dishwasher detergent A is present in liquid form.

10. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the weight ratio of the metered amounts m1 and m2 is between 20: 1 and 2: 1, particularly between 15: 1 and 3: 1 and especially between 12: 1 and 4: 1.

11. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the time between the times t1 and t2 is between 5 and 50 minutes, particularly between 10 and 40 minutes and especially between 15 and 30 minutes.

12. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the temperature of the wash liquor at the time t1 is between 12 and 45 °C, particularly between 15 and 40 °C and especially between 20 and 35 °C.

13. Process according to one of the previous claims, **characterised in that** the temperature of the wash liquor at the time t2 is between 30 and 65 °C, particularly between 35 and 60 °C and especially between 40 and 55 °C.

14. Use of a process according to one of the previous claims for improving the drying in automatic dishwashing.

15. Use of a process according to one of claims 1 to 13 for reducing the formation of deposits in automatic dishwashing.

Revendications

1. Procédé pour le nettoyage de la vaisselle dans un lave-vaisselle, au cours du déroulement duquel on élimine depuis l'intérieur du lave-vaisselle au moins en partie à un moment t le bain de lavage aqueux se trouvant à l'intérieur du lave-vaisselle, **caractérisé en ce qu'**on introduit de manière dosée un détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contenant :

a) un ou plusieurs agents tensioactifs non ioniques ;
b) un ou plusieurs polymères anioniques ;

à un moment t1 < t en une quantité m1 et à un moment t2 > t en une quantité m2 à l'intérieur du lave-vaisselle.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, chaque fois rapportés au poids total du détergent pour le lavage mécanique de la vaisselle, l'agent tensioactif non ionique dans des quantités de 0,1 à 30 % en poids, de préférence de 0,2 à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,5 à 10 % en poids et en particulier de 1,0 à 8 % en poids.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, chaque fois rapportés au poids total du détergent pour le lavage mécanique de la vaisselle, le polymère anionique dans des quantités de 0,1 à 40 % en poids, de préférence de 0,2 à 20 % en poids, de manière préférentielle de 0,5 à 15 % en poids et en particulier de 1,0 à 10 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, en ce qui concerne le polymère anionique, il s'agit d'un homopolymère et/ou d'un copolymère de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, en ce qui concerne le polymère anionique, il s'agit d'un copolymère

i) d'acides carboxyliques insaturés ;
ii) de monomères contenant des groupes d'acides sulfoniques;
iii) de manière facultative d'autres monomères ioniques ou non ionogènes.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contient :

a) de 0,5 à 10 % en poids d'un ou de plusieurs agents tensioactifs non ioniques ;
b) de 0,2 à 20 % en poids d'un ou de plusieurs polymères contenant des groupes d'acides sulfoniques ;
c) de 10 à 40 % en poids de phosphate ou de 10 à 40 % en poids de citrate ;
d) de 0,5 à 5 % en poids d'une ou de plusieurs enzymes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, chaque fois rapportés au poids total du détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle, de 1 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids et en particulier de 4 à 12 % en poids de percarbonate de sodium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, chaque fois rapportés au poids total du détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle, de 0,01 à 2 % en poids, de préférence de 0,02 à 1 % en poids et en particulier de 0,05 à 0,8 % en poids d'un catalyseur du blanchiment.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent A pour le lavage mécanique de la vaisselle est présent sous forme liquide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral des quantités m1 et m2 introduites de manière dosée se situe entre 20:1 et 2:1 de préférence entre 15:1 et 3:1 et en particulier entre 12:1 et 4:1.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le décalage temporaire entre les moments t1 et t2 s'élève de 5 à 50 minutes, de préférence de 10 à 40 minutes et en particulier de 15 à 30 minutes.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température du bain de lavage au moment t1 se situe entre 12 et 45°C, de préférence entre 15 et 40 °C et en particulier entre 20 et 35°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température du bain de lavage au moment t2 se situe entre 30 et 65°C, de préférence entre 35 et 60 °C et en particulier entre 40 et 55°C.

14. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour améliorer le séchage lors du lavage mécanique de la vaisselle.

15. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour réduire la formation d'incrustations lors du lavage mécanique de la vaisselle.