

(19)



(11)

EP 2 931 859 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

08.02.2017 Patentblatt 2017/06

(51) Int Cl.:

C11D 1/825 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13802967.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2013/076119

(22) Anmeldetag: **10.12.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2014/095498 (26.06.2014 Gazette 2014/26)

(54) **TENSIDKOMBINATION ZUR VERBESSERTEN TROCKNUNG**

SURFACTANT COMBINATION FOR IMPROVED DRYING

COMBINAISON DE TENSIOACTIFS POUR UN SÉCHAGE AMÉLIORÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **17.12.2012 DE 102012223339**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

21.10.2015 Patentblatt 2015/43

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

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
- **MUßMANN, Nina**
47877 Willich (DE)
- **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
- **BENDA, Konstantin**
40822 Mettmann (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A2-2009/027456 DE-A1- 19 851 453
DE-A1-102008 009 366

EP 2 931 859 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Geschirrspülmittel, enthaltend eine Kombination verschiedener nichtionischer Tenside, ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieses Geschirrspülmittels sowie die Verwendung dieses Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

[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 erlangt. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tablette, zunehmend jedoch auch in flüssiger Form angeboten.

[0003] Ein Ziel der Hersteller maschineller Geschirrspülmittel ist die stetige Verbesserung der Reinigungsleistung dieser Mittel, wobei üblicherweise spezielle Tenside eingesetzt werden, wie beispielsweise nichtionische Tenside. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen legt der Verbraucher in jüngster Zeit zusätzlich ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungsleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, kurze Reinigungsgänge und/oder auf Reinigungsgänge mit verringertem Wasserverbrauch.

[0004] Diese Entwicklungen führen jedoch häufig dazu, dass das Spülgut nach dem Spülzyklus nicht ausreichend getrocknet wird und der Verbraucher manuell nachtrocknen muss, was wenig verbraucherfreundlich ist.

[0005] Die WO 2011/151188 A1 offenbart ein maschinelles Geschirrspülmittel, das die Kombination aus einem nichtionischen Tensid und Polyvinylpyrrolidon-Partikeln enthält und zur Verbesserung der Reinigungsleistung und Trocknung führt.

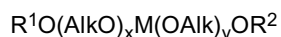
[0006] Durch die Kombination von zwei nichtionischen Tensiden mit einem anionischen Copolymer konnte in der EP 2 358 853 eine Verbesserung der Reinigungs- und Klarspüleleistung sowie eine verbesserte Trocknung des Spülguts beobachtet werden.

[0007] Obwohl durch die Gegenstände der genannten Schriften Fortschritte bei der Trocknungsleistung gemacht werden konnten, ist für die Trocknung des Spülguts, insbesondere von Plastik, weiterhin häufig noch ein manuelles Nachtrocknen durch den Verbraucher notwendig.

[0008] Dieser Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, ein Geschirrspülmittel bereitzustellen, das zu einer verbesserten Trocknung des Spülguts, insbesondere von Plastikspülgut, führt.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Geschirrspülmittel gelöst, das zumindest vier nichtionische Tenside A, B, C und D enthält, wobei

I. Tensid A durch die allgemeine Formel



beschrieben wird, wobei

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen,
- Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴ steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, cyclischen oder acyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen;

II. Tenside B und C, welche unterschiedlich sind, beide durch die allgemeine Formel

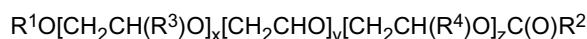


beschrieben werden, in der

- R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
- R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet,
- x und z für Werte zwischen 0 und 40 stehen und
- y für einen Wert von mindestens 15 steht; und

III. Tensid D durch die allgemeine Formel

EP 2 931 859 B1

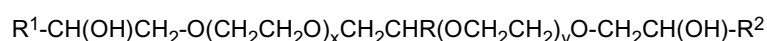


beschrieben wird, wobei

- 5
- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
 - R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
 - R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen steht,
 - x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- 10
- y für einen Wert von 13 bis 35 steht.

[0010] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein Geschirrspülmittel, das zumindest vier unterschiedliche spezielle nichtionische Tenside enthält, zu einer vollständigeren Trocknung von Spülgut in einem maschinellen Geschirrspülverfahren führt.

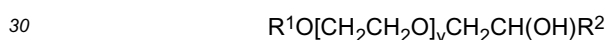
- 15
- [0011]** Es ist dabei bevorzugt, dass das Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid A ein Tensid der allgemeinen Formel



20 enthält, in der

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen und
 - R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und
- 25
- x und y unabhängig voneinander Werte von 5 bis 20 aufweisen.

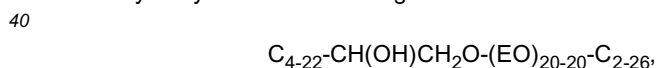
[0012] Es ist ebenfalls bevorzugt, dass das Geschirrspülmittel die nichtionischen Tenside B und C der allgemeinen Formel



aufweist, in der

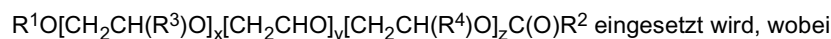
- R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
 - R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet und
 - y für einen Wert zwischen 15 und 120, vorzugsweise 20 bis 100 und insbesondere 20 bis 80 steht.
- 35

[0013] Dabei ist es besonders bevorzugt, dass die nichtionischen Tenside B und C ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxymischether der allgemeinen Formel



zum Beispiel die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

- 45
- [0014]** Es ist zudem bevorzugt, dass in dem Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid D ein Tensid der allgemeinen Formel



- 50
- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen steht,
 - R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen stehen,
 - R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
 - x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- 55
- y für einen Wert von 20 bis 30 steht.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Geschirrspülmittel 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid A, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und

EP 2 931 859 B1

besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid B, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid C und 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid D.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines speziellen Geschirrspülmittels.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Geschirrspülverfahren, das bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 50°C durchgeführt wird.

[0018] Eine verminderte Flottentemperatur ist vom Verbraucher aus ökonomischer und ökologischer Sicht ausdrücklich erwünscht.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Trocknung von Plastikspülgut beim maschinellen Geschirrspülen.

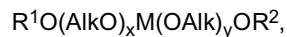
[0020] Bei der Verwendung des speziellen Geschirrspülmittels werden nach der Trocknung von Plastikspülgut signifikant weniger Wasserrückstände auf der Oberfläche des Plastikspülguts beobachtet.

[0021] Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, eingehender erläutert werden.

[0022] Das spezielle Geschirrspülmittel ist vorzugsweise ein maschinelles Geschirrspülmittel.

[0023] Als Geschirrspülmittel, vorzugsweise maschinelles Geschirrspülmittel, werden in dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die speziellen Geschirrspülmittel beispielsweise von sogenannten Klarspülmitteln, die in Kombination mit Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

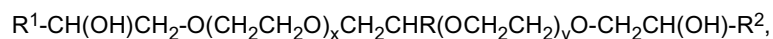
[0024] Das Geschirrspülmittel enthält als einen Bestandteil ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel



wobei

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen,
- Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, cyclischen oder acyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid A ein Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen stehen und
- R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und
- x und y unabhängig voneinander Werte von 5 bis 20 aufweisen.

[0026] In einer möglichen Ausführungsform kann Tensid A beispielsweise Dehypon® DA (ex BASF) umfassen, wobei Tensid A in keiner Weise darauf limitiert ist.

[0027] Das nichtionische Tensid A wird bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% im Geschirrspülmittel eingesetzt, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

[0028] Das Geschirrspülmittel enthält als weitere Bestandteile die nichtionischen Tenside B und C, welche unterschiedlich sind und beide durch die allgemeine Formel



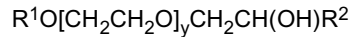
beschrieben werden, in der

- R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

EP 2 931 859 B1

- R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet,
- x und z für Werte zwischen 0 und 40 und
- y für einen Wert von mindestens 15 steht.

5 **[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Geschirrspülmittel die nichtionischen Tenside B und C, die die allgemeine Formel



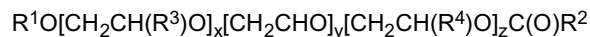
10 aufweisen, in der

- R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
- R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet und
- y für einen Wert zwischen 15 und 120, vorzugsweise 20 bis 100 und insbesondere 20 bis 80 steht.

15 **[0030]** Besonders bevorzugt ist dabei ein Geschirrspülmittel, das die nichtionischen Tenside B und C enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxymischether der allgemeinen Formel C₄₋₂₂-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆. Ganz besonders bevorzugt enthält das Mittel C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether als Tenside B und C. In einer möglichen Ausführungsform kann Tensid B dabei beispielsweise Dehypon[®] E127 (ex BASF) umfassen und Tensid C Dehypon[®] GRA (ex BASF), wobei weder Tensid B, noch Tensid C in irgendeiner Weise darauf limitiert ist.

20 **[0031]** Die nichtionischen Tenside B und C werden jeweils bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% im Geschirrspülmittel eingesetzt, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

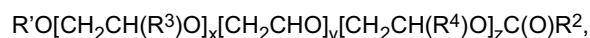
25 **[0032]** Das Geschirrspülmittel enthält als weiteren Bestandteil das nichtionische Tensid D, welches durch die allgemeine Formel



30 beschrieben wird, wobei

- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
- 35 - R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen steht,
- x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- y für einen Wert von 13 bis 35 steht.

40 **[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid D ein Tensid der allgemeinen Formel



wobei

- 45
- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen steht,
 - R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen stehen,
 - R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
 - 50 - x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
 - y für einen Wert von 20 bis 30.

[0034] In einer möglichen Ausführungsform kann Tensid D beispielsweise Plurafac[®] LF 7319 (ex BASF) umfassen, wobei Tensid D in keiner Weise darauf limitiert ist.

55 **[0035]** Das nichtionische Tensid D wird bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% im Geschirrspülmittel eingesetzt, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

[0036] 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.

[0037] Das Geschirrspülmittel kann neben den bereits genannten nichtionischen Tensiden weitere nichtionische Tenside enthalten, die ebenfalls einer der allgemeinen Formeln der nichtionischen Tenside A bis D entsprechen können, aber in keiner Weise darauf limitiert sind.

[0038] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 0,4 bis 40 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 20 Gew.-%.

[0039] Das Geschirrspülmittel kann neben Tensiden auch Gerüststoffe enthalten. Gerüststoffe sind üblicherweise Stoffe, die zur Gewährleistung der Reinigungsleistung des Geschirrspülmittels beitragen, indem sie unter anderem die Bildung von Kalkbelägen auf Maschinenbauteilen hemmen und so eine effiziente Übertragung der Energie auf das Wasser ermöglichen.

[0040] Der Gewichtsanteil der Gerüststoffe am Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, und Silikate.

[0041] Bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0042] Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Phosphat(en). Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie die größte Bedeutung.

[0043] Alkalimetallphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäure (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 auf den zu reinigenden Gegenständen und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0044] Besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0045] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als Gerüststoffe in dem Geschirrspülmitteln eingesetzt, so enthält dieses Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0046] Als bevorzugte Gerüststoffe werden ebenfalls Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale und Dextrine eingesetzt. Diese Stoffklasse wird auch als organische Cobuilder bezeichnet und nachfolgend beschrieben.

[0047] Wird eine Polycarbonsäure als Gerüststoff eingesetzt, kann diese in Form der freien Säure und/oder ihrer Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze verwendet werden, wobei unter Polycarbonsäure solche Carbonsäure verstanden wird, die mehr als eine Säurefunktion trägt. Beispielhaft können hier Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen, genannt werden. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

[0048] Das Geschirrspülmittel kann als Gerüststoff Citrat enthalten, bevorzugt Natrium-Citrat. Das Geschirrspülmittel kann bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, insbesondere Natrium-Citrat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0049] Die Citrate werden bevorzugt mit Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten eingesetzt. Bevorzugte Geschirrspülmittel enthalten daher eine Gerüststoffkombination aus Phosphat und Carbonat/Hydrogencarbonat oder aus Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat oder aus Phosphat, Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat.

[0050] Ein besonders bevorzugtes Geschirrspülmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung des Geschirrspülmittels als vorteilhaft erwiesen.

[0051] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetall-

EP 2 931 859 B1

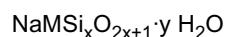
salze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0052] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine gewichtsmittlere Molmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettingen Polyacrylate, die eine gewichtsmittlere Molmasse von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0053] Die gewichtsmittleren Molmassen können mit Hilfe der Gelpermeationschromatografie bestimmt werden.

[0054] Der Gehalt an (homo)polymeren Polycarboxylaten im Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0055] Das Geschirrspülmittel kann als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel



enthalten, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl ist von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, besonders bevorzugt 2, 3 oder 4, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20, steht.

[0056] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0057] In einem bevorzugten Geschirrspülmittel wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, auf Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0 bis 2 Gew.-% begrenzt. Ein besonders bevorzugtes Geschirrspülmittel ist frei von Silikaten.

[0058] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen kann das Geschirrspülmittel alkalische Mittel, bevorzugt Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid enthalten. Diese alkalischen Mittel werden in dem Geschirrspülmittel bevorzugt in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, eingesetzt. Ein alternativ bevorzugtes Geschirrspülmittel ist frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0059] Als weiteren Bestandteil kann das Geschirrspülmittel vorzugsweise Enzyme enthalten. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen sowie vorzugsweise deren Gemische. Enzyme können in dem Geschirrspülmittel bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, eingesetzt werden.

[0060] Bei dem Geschirrspülmittel handelt es sich vorzugsweise um ein festes Geschirrspülmittel. Unter einem "festen Geschirrspülmittel" ist hierbei ein Geschirrspülmittel zu verstehen, das bei 25°C und einem Druck von 1 bar in festem Aggregatzustand vorliegt.

[0061] Das Geschirrspülmittel liegt vorzugsweise in Form eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem als Tablette vor. Der Formkörper kann jedwede geometrische Form annehmen wie beispielsweise konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhomboedrische Formen.

[0062] Die Herstellung des Formkörpers, insbesondere der Tablette, erfolgt bevorzugt durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tablette wird bevorzugt ein Vorgemisch in einer sogenannten Matrice zwischen zwei Stempeln zu einem festen Kompaktat verdichtet. Dieser Vorgang, der im Folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf sogenannten Rundläuferpressen.

[0063] Die zur Tablettierung vorgesehen Inhaltsstoffe können in Form eines gemeinsamen teilchenförmigen Vorgemisches zeitgleich oder in Form einzelner, separater Pulver oder Granulate zeitlich versetzt oder zeitgleich in die Matrice eingefüllt werden, wobei die Dosierung eines vorgefertigten teilchenförmigen Vorgemisches bevorzugt ist.

[0064] Der Formkörper kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein Sprengmittel enthalten. Die Wirkung von Sprengmitteln besteht in der Regel darin, dass sie bei Wasserzutritt ihr Volumen vergrößern, wobei sich einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), oder andererseits aber auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt.

[0065] Beispielsweise kann als Sprengmittel quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (Crospovidon) verwendet werden, bevorzugt in partikulärer Form.

[0066] Das Geschirrspülmittel kann ein Sprengmittel, insbesondere Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,3 bis 1,8 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels.

[0067] Zusätzlich oder alternativ zu den Polyvinylpyrrolidon-Partikeln können auch weitere Sprengmittel in den Formkörpern enthalten sein, beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme oder Carbonat in Kombination mit anderen organischen Säuren, synthetische Polymere oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und

Stärke und ihre Derivate sowie Alginat oder Casein-Derivate. Weiterhin können als weitere Sprengmittel auch gasentwickelnde Brausesysteme eingesetzt werden. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen.
 5 Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzt, ist beispielsweise Citronensäure.

[0068] In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform kann der Formkörper jedoch auch in Kombination mit anderen Angebotsformen, insbesondere in Kombination mit festen Angebotsformen wie Pulver, Granulaten oder Extrudaten oder in Kombination mit flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln vorliegen.
 10 Bei dem Formkörper kann es sich beispielsweise auch um ein Granulat handeln, das in einem Beutel oder einer Gießform enthalten ist.

[0069] Die einfachste Realisierungsmöglichkeit liegt dabei in zwei oder mehrschichtigen Tabletten, wobei jede Schicht des Formkörpers eine einzelne Phase darstellt. Durch den phasen- oder schichtweisen Aufbau können bevorzugt die verschiedenen Bestandteile, welche die unterschiedlichen Funktionen eines Geschirrspülmittels erfüllen, so von einander
 15 getrennt gehalten werden, dass sie nicht vor dem Waschgang in unerwünschte Wechselwirkung treten können.

[0070] Die speziellen nichtionischen Tenside A bis D können in jeder Schicht der Tablette sowohl einzeln, als auch in beliebiger Kombination vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können bestimmte Tenside oder Tensidkombinationen in einer der Phasen bevorzugt sein, in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die Tenside aber auch gleichmäßig auf alle Phasen verteilt sein. In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung
 20 sind eine oder mehrere Phasen der Tablette komplett frei von den speziellen nichtionischen Tensiden A bis D.

[0071] Besonders bevorzugt ist daher eine zwei- oder mehrphasige Tablette, beispielsweise Zweischichttablette, insbesondere Zweischichttablette mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper. Alternativ bevorzugt kann jedoch ebenfalls eine mehrphasige Tablette hergestellt werden, in der die eine Phase in Form einer Einlagerung in die
 25 andere(n) Phase(n) integriert wird.

[0072] Das Geschirrspülmittel wird 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.

[0073] 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
 30 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

[0074] Das Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten, kann in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen.

[0075] Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen kann das Geschirrspülmittel weitere Zusatzstoffe wie wasch- oder reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten.
 35

[0076] Die zuvor beschriebenen Kombinationen an Inhaltsstoffen eignen sich vorzugsweise zur Reinigung von Geschirr in Geschirrspülverfahren, insbesondere in maschinellen Geschirrspülverfahren.

[0077] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem das Geschirrspülmittel zum Einsatz kommt. In dem Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz des Geschirrspülmittels wird das Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlauf des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert bzw. eingetragen. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des Geschirrspülmittels in den
 40 Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Geschirrspülmittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsprozesses wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

[0078] Eine bevorzugte Ausführungsform ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz des bevorzugt festen Geschirrspülmittels, insbesondere in Gestalt eines zuvor genannten Formkörpers, insbesondere zur verbesserten
 45 Trocknung von Plastikspülgut.

[0079] Das Geschirrspülverfahren wird aus ökonomischen und ökologischen Gründen vorzugsweise bei einer Flottentemperatur unterhalb von 60°C, bevorzugt nicht oberhalb von 50°C, vorzugsweise bei 35 bis 45°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform dauert das Geschirrspülverfahren 5 bis 90 Minuten, insbesondere 10 bis 75 Minuten, besonders bevorzugt 20 bis 60 Minuten. In alternativ besonders bevorzugten Ausführungsformen dauert das Geschirrspülverfahren maximal 50, 40 oder 30 Minuten.
 55

[0080] Wie eingangs beschrieben, zeichnet sich das Geschirrspülmittel gegenüber herkömmlichen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Trockenleistung aus. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Ver-

wendung eines speziellen Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Trocknung von Plastikspülgut beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele

Beispiel 1: Rezepturen

[0081]

Tab. 1: Beispielhafte Rezepturen für die speziellen maschinellen Geschirrspülmitteltabletten. Rezepturen E1 und E2 entsprechen einem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, die Rezepturen V1 bis V3 stellen Vergleichsbeispiele dar.

Inhaltsstoff	Rezeptur E1 [Gew.-%]	Rezeptur E2 [Gew.-%]	Rezeptur V1 [Gew.-%]	Rezeptur V2 [Gew.-%]	Rezeptur V3 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	32	32	32	32	32
(Hydrogen-)Carbonat	15	15	15	15	15
Enzym (Amylase, Protease)	5	5	5	5	5
Niotensid A	2	2	1,99	2,5	2,03
Niotensid B	2	2	2,43	3	4,2
Niotensid C	2	2	1,68	1,5	--
Niotensid D	2	1	--	--	--
Zusatzstoffe	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Beispiel 2: Trocknungsleistung

[0082] Die Trocknungsleistung wurde in einer Bosch SMS 86M12DE Spülmaschine bei Verwendung des Eco50 Variospeed Programms bestimmt. Die Wasserhärte betrug 21 °dH und es wurden 50 g Ballastschmutz eingesetzt. Es wurden sechs Spülzyklen durchgeführt, von denen der vierte bis sechste zur Bewertung herangezogen wurden, die dann auf einer Skala von 0 bis 6 bewertet wurden. Dabei bedeutet 0, dass sich kein Tropfen auf dem Geschirr befand, 1 bedeutet einen Tropfen auf dem Geschirr und 6 bedeutet sechs oder mehr Tropfen auf dem Geschirr. Ein signifikanter Unterschied ist ab 0,5 Noten zu erkennen.

Tab. 2: Vergleich der Trocknung von Plastikspülgut bei Anwendung der in Tab. 1 gezeigten Rezepturen in einer automatischen Spülmaschine (Bosch SMS 86M12DE).

	Plastik	Tensidmenge [Gew.-%]
Rezeptur E1	1,1	8
Rezeptur E2	1,7	7
Rezeptur V1	2,4	6
Rezeptur V2	2,7	7
Rezeptur V3	2,4	6

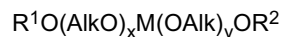
[0083] Nur durch die Kombination der vier speziellen nichtionischen Tenside, wie in den Rezepturen E1 und E2, lässt sich eine signifikante Verbesserung der Trocknung auf Plastik erzielen. Die Vergleichsrezepturen V1 bis V3 dagegen zeigen keine verbesserte Trocknungsleistung auf Plastikspülgut. Wie der Vergleich der Rezepturen V1 und V2 zeigt, führt die bloße Erhöhung der Tensidmenge zu einer Verschlechterung der Trocknung. Auch eine Kombination aus lediglich zwei nichtionischen Tensiden, nämlich den Tensiden A und B, bei identischer Menge an nichtionischem Tensid, führt nicht zu einer Verbesserung der Trocknungsleistung, wie durch die Versuche mit den Rezepturen V1 und V3 gezeigt werden konnte. Die Trocknungsleistung konnte zusätzlich auch für Glas-, Porzellan- und Stahlspülgut verbessert werden.

Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zumindest vier nichtionische Tenside A, B, C und D enthält, wobei

5

I. Tensid A durch die allgemeine Formel



10

beschrieben wird, wobei

15

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen,
- Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen und
- M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴ steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, cyclischen oder acyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen;

20

II. Tenside B und C, welche unterschiedlich sind, beide durch die allgemeine Formel



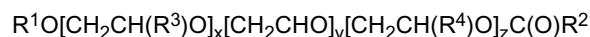
25

beschrieben werden, in der

30

- R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
- R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet,
- x und z für Werte zwischen 0 und 40 und
- y für einen Wert von mindestens 15 steht; und

III. Tensid D durch die allgemeine Formel



35

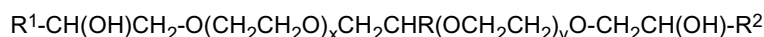
beschrieben wird, wobei

40

- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen,
- R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen steht,
- x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- y für einen Wert von 13 bis 35 steht.

45

2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als nichtionisches Tensid A ein Tensid der allgemeinen Formel



50

enthält, in der

55

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen und
- R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und
- x und y unabhängig voneinander Werte von 5 bis 20 aufweisen.

3. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nichtionischen Tenside B und C die allgemeine Formel

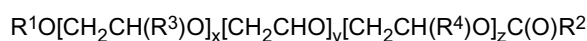


aufweisen, in der

- R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,
- R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen bezeichnet und
- y für einen Wert zwischen 15 und 120, vorzugsweise 20 bis 100 und insbesondere 20 bis 80 steht.

4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nichtionischen Tenside B und C und ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxymischether der allgemeinen Formel C₄₋₂₂-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆, zum Beispiel die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als nichtionisches Tensid D ein Tensid der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, wobei

- R¹ für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen steht,
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen stehen,
- R² für einen unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht,
- x und z unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 5 stehen und
- y für einen Wert von 20 bis 30.

6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid A, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid B, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid C und 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Tensid D.

7. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

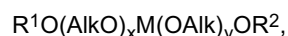
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise nicht oberhalb von 50°C, durchgeführt wird.

9. Verwendung eines Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verbesserung der Trocknung von Plastikspülgut beim maschinellen Geschirrspülen.

Claims

1. A dishwasher detergent, **characterized in that** it contains at least four non-ionic surfactants A, B, C and D, in which

I. surfactant A is described by the general formula



in which

- R¹ and R² represent, independently of one another, a branched or unbranched, saturated or unsaturated, optionally hydroxylated alkyl functional group having 4 to 22 carbon atoms,
- Alk represents a branched or unbranched alkyl functional group having 2 to 4 carbon atoms,

EP 2 931 859 B1

- x and y represent, independently of one another, values of between 1 and 70 and
- M represents an alkyl functional group from the group of CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ and CHR³CHR⁴, in which R³ and R⁴ represent, independently of one another, a branched or unbranched, saturated or unsaturated, cyclic or acyclic alkyl or alkenyl functional group having 1 to 18 carbon atoms;

5

II. surfactants B and C, which are different, are both described by the general formula



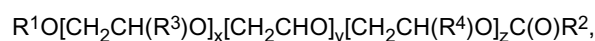
10

in which

- R¹ represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms,
- R² represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms,
- x and z represent values between 0 and 40 and
- y represents a value of at least 15; and

15

III. surfactant D is described by the general formula



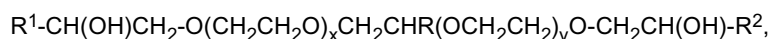
20

in which

- R¹ represents a branched or unbranched alkyl functional group having 8 to 16 carbon atoms,
- R³ and R⁴ represent, independently of one other, hydrogen or a branched or unbranched alkyl functional group having 1 to 5 carbon atoms,
- R² represents an unbranched alkyl functional group having 5 to 17 carbon atoms,
- x and z represent, independently of one another, a value of between 1 and 5 and
- y represents a value of from 13 to 35.

25

2. The dishwasher detergent according to claim 1, **characterized in that** contains, as a non-ionic surfactant A, a surfactant of the general formula



35

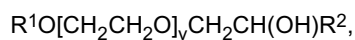
in which

- R¹ and R² represent, independently of one another, an alkyl functional group or alkenyl functional group having 6 to 16 carbon atoms and
- R represents a linear, saturated alkyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, preferably 4 to 10 carbon atoms and
- x and y have, independently of one another, values of between 5 and 20.

40

3. The dishwasher detergent according to either claim 1 or claim 2, **characterized in that** the non-ionic surfactants B and C have the general formula

45



in which

- R¹ represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms,
- R² represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms and
- y represents a value of between 15 and 120, preferably 20 to 100 and in particular 20 to 80.

50

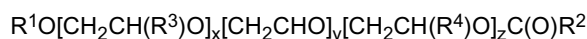
4. The dishwasher detergent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the non-ionic surfactants B and C are selected from the group of hydroxy mixed ethers of the general formula C₄₋₂₂-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆, for example C₈₋₁₂ fatty alcohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether and C₄₋₂₂ fatty alcohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

55

5. The dishwasher detergent according to one of claims 1 to 4, **characterized in that**,

EP 2 931 859 B1

as the non-ionic surfactant D, a surfactant of the general formula



5 is used, in which

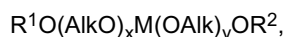
- R¹ represents a branched or unbranched alkyl functional group having 10 to 15 carbon atoms,
- R³ and R⁴ represent, independently of one another, hydrogen or a branched or unbranched alkyl functional group having 2 or 3 carbon atoms,
- 10 - R² represents an unbranched alkyl functional group having 8 to 16 carbon atoms,
- x and z, independently of one another, represent a value of between 1 and 5 and
- y represents a value of between 20 and 30.

6. The dishwasher detergent according to one of claims 1 to 5, containing 0.1 to 10 wt.%, preferably 0.5 to 7 wt.% and particularly preferably 1 to 5 wt.% of surfactant A, 0.1 to 10 wt.%, preferably 0.5 to 7 wt.% and particularly preferably 1 to 5 wt.% of surfactant B, 0.1 to 10 wt.%, preferably 0.5 to 7 wt.% and particularly preferably 1 to 5 wt.% of surfactant C and 0.1 to 10 wt.%, preferably 0.5 to 7 wt.% and particularly preferably 1 to 5 wt.% of surfactant D.
7. A method for cleaning dishes in a dishwasher using a dishwasher detergent according to one of the claims 1 to 6.
8. The method according to claim 7, **characterized in that** the dishwashing process is carried out at a solution temperature of less than 60°C, preferably no higher than 50°C.
9. The use of a dishwasher detergent according to one of claims 1 to 6 for improving the drying of plastics washware during automatic dishwashing.

Revendications

1. Produit vaisselle **caractérisé en ce qu'il** contient au moins quatre tensioactifs non-ioniques A, B, C et D,

I. le tensioactif A étant décrit par la formule générale



- R¹ et R² représentant indépendamment l'un de l'autre un résidu alkyle le cas échéant hydroxylé, ramifié ou non-ramifié, saturé ou non-saturé, comportant 4 à 22 atomes de carbone,
- Alk représentant un résidu alkyle ramifié ou non-ramifié comportant 2 à 4 atomes de carbone,
- x et y représentant indépendamment l'un de l'autre des valeurs comprises entre 1 et 70 et
- M représentant un résidu alkyle provenant des groupes CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ et CHR³CHR⁴, R³ et R⁴ représentant indépendamment l'un de l'autre un résidu alkyle ou alkylène ramifié ou non-ramifié, saturé ou non-saturé, cyclique ou acyclique comportant 1 à 18 atomes de carbone ;

II. les tensioactifs B et C, qui sont différents, étant tous deux décrits par la formule générale

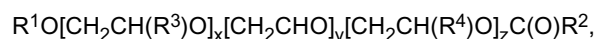


dans laquelle

- R¹ représente un résidu d'hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone,
- R² désigne un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone,
- x et z représentent des valeurs comprises entre 0 et 40 et
- y représente une valeur au moins égale à 15 ; et

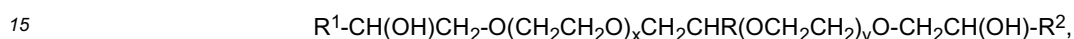
III. le tensioactif D étant décrit par la formule générale

EP 2 931 859 B1



- 5
- R¹ représentant un résidu alkyle ramifié ou non-ramifié comportant 8 à 16 atomes de carbone,
 - R³ et R⁴ représentant indépendamment l'un de l'autre de l'hydrogène ou un résidu alkyle ramifié ou non-ramifié comportant 1 à 5 atomes de carbone,
 - R² représentant un résidu alkyle non-ramifié comportant 5 à 17 atomes de carbone,
 - x et z représentant indépendamment l'un de l'autre une valeur allant de 1 à 5
- 10
- et
- y représentant une valeur allant de 13 à 35.

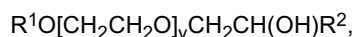
2. Produit vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient, en tant que tensioactif non-ionique A, un tensioactif de la formule générale



dans laquelle

- 20
- R¹ et R² représentent indépendamment l'un de l'autre un résidu alkyle ou un résidu alkylène comportant 6 à 16 atomes de carbone et
 - R représente un résidu alkyle saturé, linéaire, comportant 2 à 12 atomes de carbone, préférablement 4 à 10 atomes de carbone et
 - x et y présentent indépendamment l'un de l'autre des valeurs allant de 5 à 20.

- 25
3. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les tensioactifs non-ioniques B et C présentent la formule générale



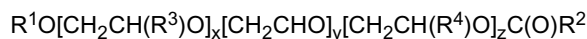
30

dans laquelle

- R¹ représente un résidu d'hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone,
- R² désigne un résidu d'hydrocarbure linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone et
- y représente une valeur comprise entre 15 et 120, préférablement 20 à 100 et notamment 20 à 80.

- 35
4. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les tensioactifs non-ioniques B et C et sélectionnés sont issus du groupe de l'éther mixte hydroxylé de la formule générale C₄₋₂₂-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆, par exemple le (EO)₂₂-2-hydroxydécyléther d'alcool gras en C₈₋₁₂ et le (EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkyléther d'alcool gras en C₄₋₂₂.

- 40
5. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'un** tensioactif de formule générale



45

est utilisé en tant que tensioactif D non-ionique,

- R¹ représentant un résidu alkyle ramifié ou non-ramifié comportant 10 à 15 atomes de carbone,
- R³ et R⁴ représentant indépendamment l'un de l'autre de l'hydrogène ou un résidu alkyle ramifié ou non-ramifié comportant 2 ou 3 atomes de carbone,
- R² représentant un résidu alkyle non-ramifié comportant 8 à 16 atomes de carbone,
- x et z représentant indépendamment l'un de l'autre une valeur allant de 1 à 5 et
- y représentant une valeur allant de 20 à 30.

- 55
6. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant 0,1 à 10 % en poids, préférablement 0,5 à 7 % en poids et très préférablement 1 à 5 % en poids d'un tensioactif A, 0,1 à 10 % en poids, préférablement 0,5 à 7 % en poids et très préférablement 1 à 5 % en poids d'un tensioactif B, 0,1 à 10 % en poids, préférablement 0,5 à 7 % en poids et très préférablement 1 à 5 % en poids d'un tensioactif C, 0,1 à 10 % en poids, préférablement

EP 2 931 859 B1

0,5 à 7% en poids et très préférablement 1 à 5 % en poids d'un tensioactif D.

7. Procédé pour le nettoyage de vaisselle dans une machine lave-vaisselle, en employant un produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le procédé de nettoyage de la vaisselle est effectué à une température de bain inférieure à 60 °C, préférablement non supérieure à 50 °C.

10

9. Utilisation d'un produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 visant à améliorer le séchage d'articles en plastique à laver dans le cadre du lavage de la vaisselle par une machine.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2011151188 A1 [0005]
- EP 2358853 A [0006]