

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. November 2008 (06.11.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/132131 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*CIID 1/825* (2006.01)      *CIID 1/722* (2006.01)  
*CIID 3/06* (2006.01)      *CIID 1/72* (2006.01)  
*CIID 3/37* (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für*

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/055002

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. April 2008 (24.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 019 457.0    25. April 2007 (25.04.2007)    DE

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für*

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von*  
*US*): BASF SE [DE/DE]; .. 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TROPSCH, Jürgen  
[DE/DE]; Im oberen Berg 81, 67354 Römerberg (DE).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL  
HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Patentanwälte,  
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(54) Title: DISHWASHER DETERGENT WITH EXCELLENT RINSING POWER

(54) Bezeichnung: MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL MIT AUSGEZEICHNETER KLARSPÜLLEISTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a phosphate-containing dishwasher detergent, containing 0.01 - 20% by weight of at least one alcohol alkoxylate, 0.01 - 10% by weight of at least one alcohol ethoxylate, 0 - 15% by weight of at least one sulfonate group-containing polymer, 0 - 15% by weight of at least one hydrophilically modified polycarboxylate, 0 - 8% by weight of at least one polycarboxylate, 1 - 70% by weight of at least one phosphate and 0.1 - 60% by weight of at least one further additive, components (A), (B), (C), (D), (E), (F) and (G) adding up to 100%. The invention also relates to a method for washing the surfaces of articles by treating said surfaces with the agent and to the use of the agent for increasing the rinsing power when articles are cleaned in a dishwasher.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend 0.01 - 20 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, 0.01 - 10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholethoxylats, 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers, 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats, 0 - 8 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats, 1 - 70 Gew.-% wenigstens eines Phosphats und 0.1 - 60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Additivs, wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% beträgt, ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen von Gegenständen durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem Mittel und die Verwendung des Mittels zur Erhöhung der Klarspüleleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen.

WO 2008/132131 A1

## Maschinengeschirrspülmittel mit ausgezeichneter Klarspüleistung

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel enthaltend ein Alkoholalkoxylat, ein Alkoholethoxylat, wenigstens ein Polymer und weitere Additive, ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen, sowie die Verwendung des phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmittels zur Erhöhung der Klarspüleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen, insbesondere Geschirr, Gläser, Besteck  
10 und Küchenzubehör.

Derzeit haben 3-in-1-Geschirrspülmittel in Europa einen Marktanteil bei maschinellen Geschirrrreinigern von ca. 60%. Sie vereinen in einem Geschirrspülmittel die drei Funktionen Reinigen, Klarspülen und Enthärten. Maschinengeschirrspülmittel sind aus dem  
15 Stand der Technik bereits bekannt.

EP 0 877 002 B1 offenbart ein Verfahren zur Kontrolle der Menge an (Poly)phosphaten durch Behandlung von wässrigen Systemen mit wenigstens einem Copolymer enthaltend als Monomere wenigstens eine schwache Säure, wenigstens eine ungesättigte  
20 Sulfonsäure, gegebenenfalls wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure und gegebenenfalls wenigstens ein ungesättigtes Monomer, welches mit den vorher genannten Verbindungen polymerisierbar ist.

WO 00/50551 offenbart eine Zubereitung zum Geschirrspülen enthaltend einen Builder, eine nicht-ionische, oberflächenaktive Substanz, bleichende Verbindungen und weitere Additive ausgewählt aus Enzymen, Tensiden oder gelatisierenden Verbindungen.  
25

DE 102 33 834 A1 offenbart Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr enthaltend Gerüststoffe, Polymere und Tenside. Als nicht-ionische Tenside können mit Propylenoxid und Ethylenoxid alkoxylierte primäre Alkohole, beispielsweise Trimethylolpropan, eingesetzt werden.  
30

Während die Reinigungsleistung von bekannten 3-in-1-Geschirrspülmitteln hinreichend  
35 ist, stellt die Klarspüleistung speziell bei Härtegraden über 14 °dH ein ungelöstes Problem dar.

Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz einer Kombination aus verschiedenen Komponenten, bestehend aus wenigstens einem Alkoholalkoxylat, wenigstens einem kurzkettigen Alkoholethoxylat, wenigstens einem sulfonatgruppenhaltigen  
40 Polymer und/oder wenigstens einem hydrophil modifizierten Polycarboxylat und ge-

benenfalls einem Polycarboxylat, zusammen mit allgemein üblichen anderen Bestandteilen die Klarspüleistung auch bei deutlich höherer Wasserhärte stark verbessert werden kann.

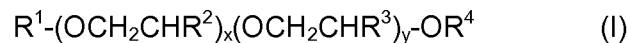
- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Klarspüleistung von 3-in-1-Geschirrspülmitteln bei der Geschirreinigung zu erhöhen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Klarspüleistung von 3-in-1-Geschirrspülmitteln bei Wasserhärten von über 14 °dH zu erhöhen.

10

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend

- 15 (A) 0.01 - 20 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I)



mit

20

R<sup>1</sup>: linearer oder verzweigter C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylrest,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest,

R<sup>4</sup>: Wasserstoff, linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest.

25

x, y: unabhängig voneinander mittlerer Wert im Bereich von 0.5 - 80,

wobei die einzelnen Alkylenoxid-Einheiten als Block oder statistisch verteilt vorliegen können,

- 30 (B) 0.01 - 10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholethoxylats der allgemeinen Formel (II)



35

mit

R<sup>5</sup>: linearer oder verzweigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest und

z: mittlerer Wert von 2 - 10, wobei der Gehalt an Restalkohol R<sup>5</sup>-OH weniger als 1 Gew.-% beträgt,

40

- (C) 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers,

- (D) 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats,

(E) 0 - 8 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats,

(F) 1 - 70 Gew.-% wenigstens eines Phosphats und

5

(G) 0.1 - 60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Additivs,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% beträgt.

10

Durch die Verwendung von Komponenten, bestehend aus wenigstens einem Alkoholalkoxylat (A), wenigstens einem kurzkettigen Alkoholethoxylat (B), wenigstens einem sulfonatgruppenhaltigen Polymer (C) und/oder einem hydrophil modifizierten Polycarboxylat (D), welche die Entstehung von Calciumphosphatbelägen inhibieren und

gegebenenfalls einem Polycarboxylat, das die Entstehung von Calciumcarbonatbelägen inhibiert, in Verbindung mit wenigstens einem Phosphat und wenigstens einem weiteren Additiv kann die Klarspüleistung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auch bei deutlich höherer Wasserhärte stark verbessert werden.

15

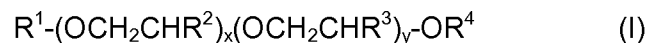
20 Die Inhaltsstoffe (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) des phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmittels werden im Folgenden näher erläutert.

### Komponente (A)

25

Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (A) 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I)

30



mit

R<sup>1</sup>: linearer oder verzweigter C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylrest,

35

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest,

R<sup>4</sup>: Wasserstoff, linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest und

x, y: unabhängig voneinander mittlerer Wert im Bereich von 0.5 - 80,

40

wobei die einzelnen Alkylenoxid-Einheiten als Block oder statistisch verteilt vorliegen können.

Der Rest  $R^1$  in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) ist im Allgemeinen ein linearer oder verzweigter  $C_6$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest, bevorzugt ein linearer oder verzweigter  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Alkylrest, besonders bevorzugt ein linearer oder verzweigter  $C_9$ - bis  $C_{15}$ -Alkylrest.

Die Alkylenoxidblöcke  $(OCH_2CHR^2)$  und  $(OCH_2CHR^3)$  stehen für Struktureinheiten, die durch Alkoxylierung der Alkohole  $R^1-OH$  mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid, Hexylenoxid, Heptylenoxid, Octylenoxid, Nonylenoxid, Decylenoxid und Mischungen davon, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid und Mischungen davon, erhalten werden. Die Umsetzung mit den unterschiedlichen Alkylenoxiden kann blockweise (nacheinander bzw. abwechselnd) oder gleichzeitig (random- oder Misch-Fahrweise) durchgeführt werden. Somit bedeuten die Reste  $R^2$  und  $R^3$  in der allgemeinen Formel (I) unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylrest, bevorzugt Wasserstoff oder einen  $C_1$ - bis  $C_3$ -Alkylrest, d.h. unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl.

$R^3$  bedeutet in der allgemeinen Formel (I) Wasserstoff, linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylrest, bevorzugt Wasserstoff oder linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

In der allgemeinen Formel (I) beschreibt  $x$  die Anzahl der Einheiten  $(OCH_2CHR^2)$ , und  $y$  beschreibt die Anzahl der Einheiten  $(OCH_2CHR^3)$ . In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander einen mittleren Wert von 0.5 bis 80, bevorzugt 0.5 bis 40, besonders bevorzugt 0.5 bis 20. Beschreibt  $x$  die Anzahl der in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) vorliegenden Ethylenoxid-Einheiten, so hat  $x$  einen mittleren Wert von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 15. Beschreibt  $y$  in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) die Anzahl der Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Pentenoxid-Einheiten, so hat  $y$  einen mittleren Wert von 0.5 bis 20, bevorzugt 0.5 bis 10, besonders bevorzugt 0.5 bis 6.

Die Werte  $x$  und  $y$  stellen in der allgemeinen Formel (I) mittlere Werte dar, da bei der Alkoxylierung von Alkoholen in der Regel eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten wird. Daher können  $x$  und  $y$  von ganzzahligen Werten abweichen. Die Verteilung des Alkoxylierungsgrades kann in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden. Da neben Ethylenoxid auch wenigstens ein längerkettiges Alkylenoxid eingesetzt wird, können die unterschiedlichen Alkylenoxid-Struktureinheiten statistisch verteilt sein, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen. Der Mittelwert der Homologenverteilung wird durch die angegebenen Zahlen  $x$  und  $y$  dargestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Komponente (A)  $R^1$  ein linearer oder verzweigter  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylrest,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig von einander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl und  $x$  und  $y$  weisen unabhängig von einander einen mittleren Wert von 0,5 bis 20 auf.

Ganz besonders bevorzugt werden als Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die folgenden eingesetzt:

- 10 -  $C_{13}$ - bis  $C_{15}$ -Oxoalkohol + 10 Einheiten Ethylenoxid + 2 Einheiten Butylenoxid,
- iso- $C_{10}$ -Alkohol + 10 Einheiten Ethylenoxid + 1,5 Einheiten Pentenoxid,
- $C_{10}$ - bis  $C_{12}$ -Fettalkohol + 9 Einheiten Ethylenoxid + 5 Einheiten Propylenoxid,
- $C_{13}$ - bis  $C_{15}$ -Oxoalkohol + 4,46 Einheiten Ethylenoxid + 0,86 Einheiten Butylenoxid, endgruppenverschlossen mit einer Methylgruppe,
- 15 - 2-Propylheptanol + 6 Einheiten Ethylenoxid + 4,5 Einheiten Propylenoxid oder Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen der allgemeinen Formel  $R^1$ -OH mit Alkylenoxiden, die die Einheiten  $(OCH_2CHR^2)$  und  $(OCH_2CHR^3)$  in der allgemeinen Formel (I) ergeben, erhalten. Dabei kann sich, wenn der Rest  $R^4$  nicht Wasserstoff ist, an die Alkoxylierung eine Veretherung, z.B. mit Dimethylsulfat, anschließen.

Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere die Homologenverteilung der Alkylenoxide.

Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von  $BF_3 \times H_3PO_4$ ,  $BF_3 \times$  Dietherat,  $BF_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4 \times 2 H_2O$ , Hydrotalcit. Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC)-Verbindungen.

Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxyolat kann durch einen 2-Stufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxyolate aus beispielsweise Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) ist möglich, wobei sich an den Alkoholrest zunächst ein Propylenoxid-Block und anschließend ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Auch statistische (random)-Verteilungen sind möglich.

40 Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkohols R<sup>1</sup>-OH, zugesetzt werden (vergleiche G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66 (1966), S. 180).

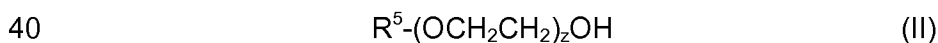
Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Brönsted-Säuren eignen sich auch Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid oder BF<sub>3</sub> (vergleiche P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

Die Alkoxylierung kann auch durch Doppelmetallcyanid-Katalysatoren nach dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden. Als Doppelmetallcyanid-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden. Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in WO 99/16775 und in DE-A-10117273 beschrieben.

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240 °C, vorzugsweise von 120 bis 180 °C, im geschlossenen Gefäß durchgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide werden der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkohol oder -gemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60% eines Inertgases verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition oder Zersetzung des Alkylenoxids gegeben. Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung eingereicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

### Komponente (B)

Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (B) 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% eines Alkoholethoxylates der allgemeinen Formel (II)



mit

R<sup>5</sup>: linearer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest und  
z: mittlerer Wert von 2 - 10,

5

wobei der Gehalt an Restalkohol R<sup>5</sup>-OH weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0.2 Gew.-% beträgt.

10 In dem Alkoholethoxylat der allgemeinen Formel (II) bedeutet R<sup>5</sup> linearer oder verzweigter C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, bevorzugt C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest.

In der allgemeinen Formel (II) bedeutet z mittlerer Wert von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6. Bezüglich des mittleren Werts von z gilt das bereits zu x und y in Komponente (A) Gesagte.

15

Bei der Komponente (B) handelt es sich um einen linearen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohol, der mit 2 bis 10 Einheiten Ethylenoxid alkoxyliert worden ist. Die Herstellung des Alkoholethoxylats der allgemeinen Formel (II) kann gemäß der Herstellung des Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I) erfolgen, wobei zu beachten ist, dass als  
20 Alkylenoxid ausschließlich Ethylenoxid eingesetzt wird. Auch bezüglich der Katalyse gilt das für das Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) Gesagte.

Zur Herstellung der Alkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) können auch Alkylglykolalkoxylate oder -diglykolalkoxylate eingesetzt werden, die erhältlich sind durch  
25 Alkoxylierung von entsprechenden C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylglykolen oder -diglykolen mit Ethylenoxid, vorzugsweise bis zu einem mittleren Alkoxylierungsgrad, der den zuvor genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entspricht.

Die Herstellung erfolgt hierbei ausgehend von den entsprechenden alkoholfreien, vorzugsweise reinen Alkylglykolen und Alkyldiglykolen und nicht, wie vorstehend beschrieben, ausgehend von Alkoholen, durch Alkoxylierung. Daher enthalten die Produktgemische auch keine verbleibenden Alkohole, sondern höchstens Alkylglykole. Es ergibt sich eine für Alkylglykole spezifische Verteilung des Alkoxylierungsgrades. Durch dieses Herstellungsverfahren gelingt es, dass die Alkoholethoxylate der allgemeinen  
35 Formel (II) einen Gehalt an Restalkohol R<sup>5</sup>-OH von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0.2 Gew.-% aufweisen.

Werden die Alkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) durch Ethoxylierung der entsprechenden Alkohole R<sup>5</sup>-OH hergestellt, so kann der nach der Ethoxylierung im Gemisch vorliegende Restalkohol R<sup>5</sup>-OH durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise Destillation, entfernt werden.  
40

Gerade durch die Gegenwart der Komponente (B) in dem erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel wird die Klarspüleistung bei erhöhter Wasserhärte oberhalb von 14 °dH deutlich erhöht.

5

### Komponente (C)

Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (C) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers/Copolymers. Dieses wenigstens eine sulfonatgruppenhaltige Polymer/Copolymer verhindert die Entstehung von Belägen, die aus Calciumphosphat bestehen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel wenigstens ein Copolymer C, umfassend die folgenden Monomere

- (I) 50-98 Gew.-% von einer oder mehreren schwachen Säuren,
  - (II) 2-50 Gew.-% von einem oder mehreren ungesättigten Sulfonsäuremonomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Acrylamidomethyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylsäureamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethylacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid, und wasserlösliche Salze davon,
  - (III) 0-30 Gew.-% von einer oder mehreren monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und
  - (IV) 0-30 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind,
- wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymerentspricht.

Das Copolymer C umfasst in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die folgenden Monomere in polymerisierter Form:

- (I) 50-98 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren,
- (II) 2-50 Gew.-% von einer oder mehreren ungesättigten Sulfonsäuren,
- (III) 0-30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub> bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und

40

(IV) 0-30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II); (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

5 Das Copolymer C umfasst in einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform polymerisierte Einheiten der folgenden Einheiten:

- (I) 50-90 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren,
- (II) 10-50 Gew.-% von ungesättigter Sulfonsäure,
- 10 (III) 0-30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0-30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II); (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

15

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer (C) polymerisierte Einheiten der folgenden Monomere:

- (I) 60-90 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren,
- 20 (II) 10-40 Gew.-% der ungesättigten Sulfonsäure,
- (III) 0-30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0-30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II); (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

25

Ein Copolymer C mit besonders guten Eigenschaften für den Einsatz in den Geschirrspülmitteln umfasst polymerisierte Einheiten der folgenden Monomere:

- (I) 77 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren,
  - 30 (II) 23 Gew.-% der ungesättigten Sulfonsäure,
- wobei die ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäure vorzugsweise (Meth)Acrylsäure ist.

Die monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure ist vorzugsweise Maleinsäure und das monoethylenisch ungesättigte Monomer, das mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist, ist vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern, von (Meth)Acrylsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylestern von (Meth)Acrylsäure, Acrylamid, Alkyl-substituiertem Acrylamid, N,N-Dialkyl-substituiertem Acrylamiden, sulfonierten Alkylacrylamiden, Vinylphosphonsäuren, Vinylacetat, Allylalkoholen, sulfonierten Allylalkoholen, Styrol und ähnlichen Monomeren, Acrylonitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyridin.

35

40

Weitere als Komponente C geeignete sulfongruppenhaltige Copolymer sind Copolymer aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- 5 ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nicht-ionogenen Monomeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren i) der Formel (III) als Monomer bevorzugt,

10

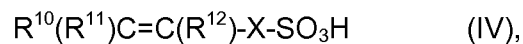


in der  $R^6$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^9$  steht, wobei  $R^9$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

20

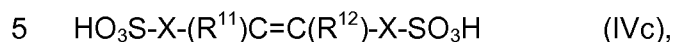
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel (III) beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^6 = R^7 = R^8 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^6 = R^7 = H$ ,  $R^8 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^6 = COOH$ ,  $R^7 = R^8 = H$ ) bevorzugt.

25 Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel (IV) bevorzugt,



30 in der  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, 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  $-COOR^9$  steht, wobei  $R^9$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CN(CH_2CH_3)-$ .

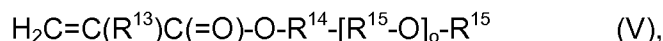
40 Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IVa, IVb und/oder IVc,



in denen  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-\text{C}(\text{O})-$   
 10  $\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  und  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  in Formel IVa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  in Formel IVa), 2-Acrylamido-  
 15 2-methyl-1-propansulfonsäure ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  in Formel IVa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  in Formel IVb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$  in Formel IVb), Allylsulfonsäure ( $\text{X} = \text{CH}_2$  in Formel IVa), Methallylsulfonsäure ( $\text{X} = \text{CH}_2$  in Formel IIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ( $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  in Formel IVa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ( $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  in Formel IVb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ( $\text{X} = \text{CH}_2$  in Formel IVb), Styrolsulfonsäure ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$  in Formel IVa), Vinylsulfonsäure ( $\text{X}$  nicht vorhanden in Formel IVa), 3-Sulfopropylacrylat ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  in Formel IVa), 3-Sulfopropylmethacrylat ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  in Formel IVb), Sulfomethacrylamid  
 20 ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-$  in Formel IVb), Sulfomethylmethacrylamid ( $\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-$  in Formel IVb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Bevorzugt wird eingesetzt ein nichtionisches  
 30 Monomer der Formel V



in der  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^{14}$  eine chemische Bindung oder einen geradkettigen oder verzweigten  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkylrest,  $\text{R}^{15}$  für jeweils gleich oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkylreste und o für eine natürlich Zahl von 3 bis 50  
 35 stehen, statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthält.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt der vorstehend genannten Sulfonsäuregruppenhaltigen Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf  
 40

das Polymer. Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Die in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln gegebenenfalls enthaltenen vorstehend beschriebenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können.

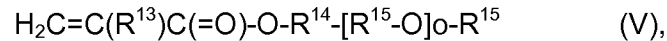
10 In den Copolymeren C können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende erfindungsgemäße Mittel, wobei die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder voll-  
15 neutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung in den Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 5 bis  
20 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-%  
25 Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln enthaltenen vorstehend beschriebenen Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Verwendungen  
30 sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform können In dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Copolymere als Komponente C eingesetzt werden, die  
35 a) 30 bis 95 Mol. % Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure,  
b) 3 bis 35 Mol. % mindestens eines sulfonsäuregruppenhaltigen Monomers der Formel  
40 c) 2 bis 35 Mol. % mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel V III



in der  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^{14}$  eine chemische Bindung oder einen geradket-  
 5 tigen oder verzweigten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylrest,  $\text{R}^{15}$  für jeweils gleich oder verschiedene, ge-  
 radkettige oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylreste und o für eine natürlich Zahl von 3 bis 50  
 stehen, statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugt beträgt der Anteil a) an einpolymerisierter Acrylsäure und/oder Methacryl-  
 10 säure und/oder eines wasserlöslichen Salzes dieser Säuren 50 bis 90 Mol-%, vor-  
 zugsweise 55 bis 85 Mol-% und besonders bevorzugt 60 bis 90 Mol-%. Der Anteil b) an  
 einpolymerisierten Sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren der Formel (IV) liegt vor-  
 zugsweise bei 4 bis 30 Mol-%, vorzugsweise bei 5 bis 25 Mol-% und besonders bevor-  
 15 zugt 5 bis 20 Mol-%. Der Anteil c) an Monomereinheiten der Formel (V) liegt vorzugs-  
 weise bei 3 bis 30 Mol-%, besonders bevorzugt bei 4 bis 25 Mol-% und insbesondere  
 bei 5 bis 20 Mol-%. Alle vorstehend genannten Mol-%-Angaben beziehen sich dabei  
 auf das in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Polymer.

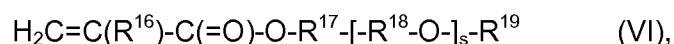
Der K-Wert der Copolymere liegt vorzugsweise bei 15 bis 35, insbesondere bei 20 bis  
 20 32, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25 °C).

### Komponente (D)

25 Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente D 0 bis 15  
 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigst-  
 ens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats, welches die Entstehung von Belä-  
 gen, die aus Calciumphosphat bestehen, inhibiert.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als hydrophil modifizierte Polycarboxy-  
 late Alkylenoxideinheiten enthaltende Copolymere eingesetzt, aufgebaut aus (1) 50 bis  
 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure, (2) 5 bis  
 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure  
 und

35 (3) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel VI



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

40

$\text{R}^{16}$  Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>17</sup> eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen;  
 R<sup>18</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste;  
 R<sup>19</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;  
 s 3 bis 50,

5

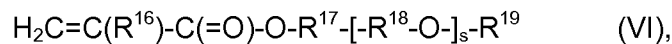
wobei die Komponenten (1), (2) und (3) statistisch oder blockweise einpolymerisiert sind.

10 Diese Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymere enthalten als einpolymerisierte Komponenten (1) und (2) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

15 Der Anteil Acrylsäure (1) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

20 Methacrylsäure (2) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

Die Copolymere enthalten als Komponente (3) nichtionische Monomere der Formel VI



25

mit

R<sup>16</sup> Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;  
 R<sup>17</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen oder bevorzugt eine chemische  
 30 Bindung;  
 R<sup>18</sup> gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste, vor allem C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylenreste, insbesondere Ethylen;  
 R<sup>19</sup> unverzweigtes oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl;  
 s 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

35

Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere der Formel (VI) sind genannt: Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat,  
 40 Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropy-

lenglykol(meth)acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem  
5 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Der Anteil der nichtionischen Monomere (3) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren D beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem 5 bis 10 mol-%.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 3 000 bis 50 000 g/mol, bevorzugt von 10 000 bis 30 000 g/mol und besonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000 g/mol.

15 Der K-Wert der Copolymere D liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25 DEG C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere C und D können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen dem Fachmann bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

25

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

30

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer  
35 Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180 °C, insbesondere von 50 bis 90 °C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid,  
40 Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-

Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan) dihydrochlorid.

Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen sind phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzoldialkylketone und deren Derivate. Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfit, als Redoxinitiatorsystem zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymere erhalten, die als Endgruppen  $-SO_3^- Na^+$  und/oder  $-SO_4^- Na^+$  enthalten und sich durch besondere Reinigungskraft und belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z. B. Hypophosphite/Phosphinate. Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere.

Die Temperatur bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Polymeren liegt in der Regel bei 30 bis 200 °C, bevorzugt bei 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt

bei 80 bis 120 °C. Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

- 5 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D können die Monomere (1), (2) und (3) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (3) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Überschuss
- 10 Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem Acrylsäure, ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfon-
- 15 säure, zusätzlich eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D können auch durch polymeranaloge Reaktion, z.B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

20

Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carboxylgruppenhaltigen Copolymere anfallenden wässrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d.h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4 - 8, vorzugsweise 4,5 - 7,5, eingestellt, werden.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere C und D eignen sich hervorragend als Zusatz zu maschinellen Geschirrspülmitteln. Sie zeichnen sich dabei vor allem durch ihre belagsinhibierende Wirkung sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Belägen aus. Insbesondere seien Beläge, die durch die übrigen Bestandteile der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat, Calcium- und Magnesiumphosphonat, Calcium- und Magnesiumcarbonat und Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt.

30

35

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere erhöhen dadurch auch die Reinigungskraft des Geschirrspülmittels. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Abfließen des Wassers vom Spülgut, so dass der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann.

40

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere C und D können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wässrigen Lösungen als auch in getrockneter, z.B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form zum Einsatz kommen.

5

### Komponente (E)

Als Komponente E liegen 0 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel vor. Geeignet sind Homo- und Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein geeignetes Polymer ist insbesondere Polyacrylsäure, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweist. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit kann aus dieser Gruppe die kurzkettige Polyacrylsäure, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, insbesondere 3000 bis 5000 g/mol, aufweist, bevorzugt sein. Geeignet sind weiterhin copolymer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 30 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 70 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im Allgemeinen 1000 bis 150000 g/mol, vorzugsweise 1500 bis 100000 g/mol und insbesondere 2500 bis 80000 g/mol. Das in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegende Polycarboxylat verhindert die Entstehung von Calciumcarbonatbelägen.

25

### Komponente (F)

Das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (F) 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% wenigstens eines Phosphats.

Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-)-Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei

40

denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

5

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

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

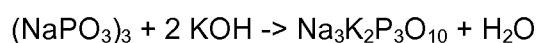
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73 - 76 \text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340 \text{ }^\circ\text{C}$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

40

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988 \text{ }^\circ\text{C}$ , auch  $880 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200 \text{ }^\circ\text{C}$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $10,4$  beträgt.

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

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



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel als Phosphat Natriumtripolyphosphat eingesetzt

### Komponente (G)

Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (G) 0.01 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 40 Gew.-% wenigstens ein weiteres Additiv. Geeignete Additive sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Komplexbildnern, Enzymen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffen, Korrosionsinhibitoren, Stabilisierungsmitteln wie Antioxidantien oder UV-Absorber, Füllstoffen, weiteren Tensiden und Polymeren, Stellmitteln und Tablettenbindemittel.

### Builder

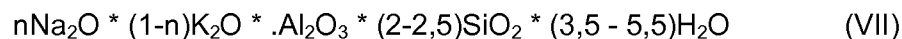
Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen enthalten Gerüststoffe (Builder). Sie können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten, insbesondere Silikate, Carbonate, Zeolithe, organische Builder und Cobuilder wie Citrate oder Polycarboxylate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl [beta]- als auch [delta]-Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktie-

5 rung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein  
 10 oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe  
 15 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

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



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

30 Die erfindungsgemäßen Mittel können als Gerüststoffe weiterhin Carbonate und/oder Hydrogencarbonate enthalten. Unter diesen sind die Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumcarbonat, besonders bevorzugt.

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

40 Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Car-

bonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

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

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

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

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

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alko-

holfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

- 5 Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendi-  
amindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-  
disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwen-  
det. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und  
Glycerintrisuccinate.
- 10 Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycar-  
bonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen  
können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydro-  
xygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.
- 15 Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar.  
Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate.  
Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat  
20 (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natrium-  
salz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch  
(pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamin-  
tetramethylenphosphonat (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  
25 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, Amino-  
alkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den  
30 genannten Phosphonaten zu verwenden.
- Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalka-  
liionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

### 35 Komplexbildner

- Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar.  
Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden,  
wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom  
40 besetzt, d.h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise ge-  
streckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die  
Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

5 Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylenglycindiessigsäure (MGDA) und Glutamindiessigsäure (GLDA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-

10 Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

15 Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Imino-di-essigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit teilweise sehr spezifischen Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranalogue Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- 30 i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- ii) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Iso-
- 35 serindiessigsäure, N,N-Di-([beta]-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylenglycindiessigsäure (MGDA) oder Glutamindiessigsäure (GLDA)
- iii) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP),
- 40 deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure,

deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,

- iv) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitri-
- 5 lotri(methylenphosphonsäure),
- v) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- vi) Cyclodextrine.

Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen die Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

15

### Enzyme

Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Enzyme ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs. Ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \cdot 10^{-6}$  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.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase<sup>®</sup> von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase<sup>®</sup>, beziehungsweise Savinase<sup>®</sup> von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP<sup>®</sup> geführten Varianten ab.

40

Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym<sup>®</sup>, Relase<sup>®</sup>, Everlase<sup>®</sup>, Nafizym, Natalase<sup>®</sup>, Kannase<sup>®</sup> und Ovozymes<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup> OxP und Prope-  
5 rase<sup>®</sup> von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol<sup>®</sup> von der Firma  
Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi<sup>®</sup> von  
der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Pro-  
leather<sup>®</sup> und Protease P<sup>®</sup> von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan,  
und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Ja-  
pan, erhältlichen Enzyme.

10

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die Amylasen aus *Bacillus*  
*licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für  
den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das  
Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Term-  
15 myl<sup>®</sup> und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup> ST erhältlich. Weiter-  
entwicklungsprodukte dieser Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Han-  
delsnamen Duramyl<sup>®</sup> und Termamyl<sup>®</sup> ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen  
Purastar<sup>®</sup> OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase<sup>®</sup> er-  
hältlich. Die alpha-Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes  
20 unter dem Namen BAN<sup>®</sup> vertrieben, und abgeleitete Varianten von der Amylase aus *B.*  
*stearothermophilus* unter den Namen BSG<sup>®</sup> und Novamyl<sup>®</sup>, ebenfalls von der Firma  
Novozymes.

Des Weiteren ist für diesen Zweck die Alpha-Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM  
25 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM  
9948) hervorzuheben. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl<sup>®</sup>  
von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der Amylase aus *Aspergil-*  
*lus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die  
Amylase-LT<sup>®</sup>.

30

Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer  
Triglyceridspaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in  
situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Hu-*  
*micola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiter-  
35 entwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie  
werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase<sup>®</sup>,  
Lipolase<sup>®</sup> Ultra, LipoPrime<sup>®</sup>, Lipozyme<sup>®</sup> und Lipex<sup>®</sup> vertrieben. Des Weiteren sind bei-  
spielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und  
*Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma  
40 Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE<sup>®</sup>, Lipase P<sup>®</sup>, Lipase B<sup>®</sup>, beziehungsweise  
Lipase CES<sup>®</sup>, Lipase AKG<sup>®</sup>, *Bacillis* sp. Lipase<sup>®</sup>, Lipase AP<sup>®</sup>, Lipase M-AP<sup>®</sup> und Lipase

AML<sup>®</sup> erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase<sup>®</sup> und Lipomax<sup>®</sup> und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30<sup>®</sup>, Lipase OF<sup>®</sup> und Lipase PL<sup>®</sup> vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast<sup>®</sup> von der Firma Genencor.

Erfindungsgemäße Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (= Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (= Xylanasen), Pullulanasen und [beta]-Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase<sup>®</sup> und Pektinex AR<sup>®</sup> von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapac<sup>®</sup> B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase<sup>®</sup> von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene [beta]-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlich.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite<sup>®</sup> 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. 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).

Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

40

Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise  
5 möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt 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  
10 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  
15 Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so  
20 dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist. Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes 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  
25 Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

30

### Bleichmittel

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat,  
35 Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische  
40 Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylpe-

roxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-[alpha]-Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, 5 Peroxystearinsäure, [epsilon]-Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden. 10

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. 15 Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet. 20

#### Bleichaktivatoren

25 Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin 30 TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 35 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Pärbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro- 40 1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate,

insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit Stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) eingesetzt.

### Farb- und Duftstoffe

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale

mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören  
5 hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl,  
10 Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet  
15 werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

20 Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder  
25 Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

#### Korrosionsinhibitoren

30 Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem  
35 Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B.  
40

Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mangan, Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Cobalt und Cer finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Bevorzugte Agenzien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, stammen aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirconium, Mangan und/oder Lanthan. Von den genannten Verbindungen sind insbesondere die Oxide besonders bevorzugt.

Ein bevorzugtes Agens zur Bereitstellung eines Korrosionsschutzes für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist Zink in oxidiert Form, d.h. Zinkverbindungen, in denen Zink kationisch vorliegt. Analog sind auch Magnesiumsalze bevorzugt. Hierbei können sowohl lösliche als auch schlecht oder nicht lösliche Zink- oder Magnesiumverbindungen in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Die betreffenden Säuren stammen dabei vorzugsweise aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in der Polymermatrix enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Inner-

halb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren:

- 5 Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthensäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradekansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-  
10 Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren:

- 20 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodekansäure, 2-Nonyltridekansäure, 2-Decyltetradekansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

25

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure),  
30 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure),  
35 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

40

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

5 Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenyllessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

10 Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

15 Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

20 Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

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

30

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt. Weiter sind auch Zinkricinoleat, Zinkabetat und Zinkoxalat bevorzugt einsetzbar Zusammenfassend enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zink-

40

komplexe, vorzugsweise ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können  
5 in sämtlichen aus dem Stand der Technik bekannten Angebotsformen bereitgestellt werden, beispielsweise als pulver- oder granulatförmige Reiniger, als Extrudate, Pellets, Schuppen oder Tabletten, bevorzugt als Tabletten.

Eine weitere Möglichkeit der Bereitstellung vorportionierter Mittel stellt die Verpackung  
10 in wasserlöslichen Behältnissen dar. Die erfindungsgemäßen Mittel können in wasserlöslichen Verpackungen, beispielsweise Folienbeuteln (so genannten "Pouches"), Tiefziehteilen, Spritzgussteilen, Flaschenblasteilen usw. verpackt sein. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere,  
15 Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfasst und bevorzugt eine Wandstärke von 10 bis 5000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 20 bis 3000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 25 bis 2000  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 100 bis 1500  $\mu\text{m}$  aufweist.

20 Besonders bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgussteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfasst, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere wasserlösliches) Polymer(e),  
25 vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfasst.

30 Die vorstehend genannten Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol (Clariant).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäße Mittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.  
35

Erfindungsgemäße portionierte Reinigungsmittel, bevorzugt solche, die in transparenten Beuteln verpackt sind, können als weiteren Bestandteil ein Stabilisierungsmittel  
40 enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Beuteln vor Zerset-

zung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

5 Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten.

10 Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen ( $C_8$ - $C_{22}$ ) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, so genannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3"-Thiodipropionsäure mit  $C_{1-8}$ -Alkanolen, insbesondere  $C_{10-18}$ -Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrilotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen.

25 Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2N-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast<sup>®</sup> H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, 35 organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb<sup>®</sup> FD oder Tinosorb<sup>®</sup> FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4- 40 Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino) ben-

zoesäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triamino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb(R) HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4"-Diamino-2,2"-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinoline, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Ben-  
5 zimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt.

### Füllstoffe

15 Die Lagerungsdichte des erfindungsgemäßen Mittels kann an die spezifische Verwendung durch Zugabe von Füllstoffen angepasst werden. Geeignete Füllstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Saccharose, Saccharose-Estern, Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Ein bevorzugter Füllstoff ist Natriumsulfat.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel 2 - 10 Gew.-% Komponente (A), 0.1 - 5 Gew.-% Komponente (B), falls vorhanden, 2 - 10 Gew.-% Komponente (C), falls vorhanden, 2 - 10 Gew.-% Komponente (D), falls vorhanden 2 bis 10 Gew.-% eines Polycarboxylats (E), 20 bis 55 Gew.-% Komponente (F) und 1 bis 40 Gew.-% Komponente (G) enthält, wobei die Summen aus den Kom-  
25 ponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% ergibt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen, bevorzugt von harten Oberflächen, insbesondere von Besteck, Gläsern, Geschirr und  
30 Küchenzubehör, durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel.

Die zu behandelnden Oberflächen sind aus wenigstens einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Keramik, Steingut, Porzellan, Holz, Kunststoff, Glas und einem Metall oder einer Metalllegierung, wie beispielsweise Silber, Metall, Kupfer,  
35 Bronze und/oder Messing.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zur Erhöhung der Klarspüleleistung beim maschinellen Spülen von Ge-  
40 genständen.

**Beispiele:**

Alle Beispiele werden mit einer Grund-Formulierung folgender Zusammensetzungen durchgeführt:

5

- 51 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
- 24 Gew.-% Natriumcarbonat
- 6 Gew.-% Natriumdisilikat
- 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- 4 Gew.-% Tetraacetylethylendiamin

Erfindungsgemäße Tenside

10 Beispiel 1: Hexanol + 5 EO

408 g n-Hexanol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 880 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert. Das nicht umgesetzte n-Hexanol wird abdestilliert.

Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 72 °C, gemessen 1 %ig in 5 %iger Kochsalzlösung nach EN 1890, Methode B, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 52,3 mN/m, gemessen nach DIN 53914. Der Restgehalt an n-Hexanol beträgt 0,1 Gew.-%.

25 Beispiel 2: C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 10 EO + 2 BO

418 g C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 880 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Anschließend werden 288 g Butylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Butylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

35

Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 33 °C, gemessen 1 %ig in Wasser nach EN 1890, Methode A, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 30,3 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

5

Beispiel 3: i-C10-Oxoalkohol + 10 EO + 1.5 PeO

395 g i-C<sub>10</sub>-Oxoalkohol werden mit 1,8 g NaOH in einen trockenen 2 l- Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 1100 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Anschließend werden 322 g Pentenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Pentenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 38 °C, gemessen 1 %ig in 10 %iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 30,7 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 4: C10-C12-Fettalkohol + 9 EO + 5 PO

25

344 g C10-C12-Fettalkohol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 580 g Propylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Propylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Anschließend werden 792 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 70 °C, gemessen 1 %ig in 10 %iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 29,5 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 5: C13-C15-Fettalkohol + 4.46 EO + 0.86 BO + Methyl

40

627 g C13-C15-Fettalkohol werden mit 2,1 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 572 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Anschließend werden 180 g Butylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Butylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150 °C gehalten.

Das Produkt wird in einen 5 l-Autoklaven umgefüllt, mit der 5-fachen molaren Menge an 50 % wässriger NaOH-Lösung versetzt, auf 35 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 490 g Dimethylsulfat über 30 Minuten zugetropft und 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf 40 °C erwärmt, um nicht umgesetztes Dimethylsulfat zu zerstören (Überprüfung mit dem Preussmann-Test). Anschließend werden 800 ml Wasser zugegeben und auf 95 °C für 30 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die organische von der wässrigen Phase getrennt, diese getrocknet und filtriert.

Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 30 °C, gemessen 1 %ig in 10 %iger Butyldiglykollösung nach EN1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 30,2 mN/m, gemessen nach DIN53914.

Beispiel 6: 2-Propylheptanol + 6 EO + 4.5 PO

316 g 2-Propylheptanol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150 °C erhitzt und 528 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150 °C gehalten. Anschließend werden 522 g Propylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Propylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert. Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 44 °C, gemessen 1 %ig in 10 %iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23 °C beträgt 29,8mN/m, gemessen nach DIN53914.

Beispiel 7

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wird eine Mischung von 612 g destilliertem Wasser und 2.2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren aus 100 °C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123.3 g Acrylsäure und 368.5 g destilliertem Wasser, (2) eine Mi-

5 schung von 18.4 g Natriumperoxodisulfat und 164.6 g destilliertem Wasser, (3) eine Mischung aus 72.0 g Wasser, 49.1 g Methacrylsäure und 166.9 g Methoxypolyethylenglykolmethacrylat (Mw = 1100) und (4) 46 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfidlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge aus einen pH-Wert von 7.2 eingestellt.

10 Es wird eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25.7 Gew.-% und einem K-Wert von 27.2 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25 °C) erhalten.

15 Alle Klarspülversuche werden in einer Geschirrspülmaschine der Fa. Miele (Typ G 670) bei 55 °C im Sparprogramm mit synthetischem Ca-Härtewasser von 21 °dH durchgeführt. Es wird kein separater Klarspüler zugegeben und die eingebaute Wasserenthärtung (Ionentauscher) nicht mit Regeneriersalz regeneriert. Als Testgeschirr dienen in jedem Reinigungsgang Messer aus Cromargan, schwarze Kunststoffteller Material ASA), Trinkgläser und Deckel von Gefrierdosen (Fa. EMSA) aus Polyethylen.

20 Nach Beendigung des Spülzyklusses wird dieses Geschirr visuell abgemustert und nach einer Notenskala von 1 (= starke Rückstände) bis 5 (= keine Rückstände) hinsichtlich Flecken, Streifen und filmartiger Beläge beurteilt.

25 Beispiel 8: Sulfogruppenhaltiges Polycarboxylat

30

35

40

Erfindungsgemäße Versuche 1 bis 8; die Versuche V1, V2, V3 und V4 sind Vergleichsversuche

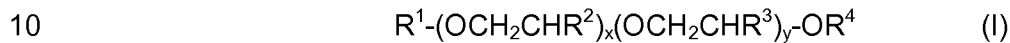
	V1	V2	1	2	V3	3	V4	4	5	6	7	8
Grund-Formulierung	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Natriumsulfat	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tensid aus Beispiel 1	-	-	0,11	0,22	-	0,11	-	0,11	0,11	0,33	0,11	0,11
Tensid aus Beispiel 2	-	-	-	-	-	-	1,1	1,1	-	-	-	-
Tensid aus Beispiel 3	1,1	1,1	1,1	0,99	1,1	1,1	-	-	-	-	-	-
Tensid aus Beispiel 4	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	1,1	-	-
Tensid aus Beispiel 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-
Tensid aus Beispiel 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1
Polymer aus Beispiel 7	-	1,1	0,99	0,99	-	-	1,1	0,99	0,99	0,77	0,99	0,99-
Sulfogruppenhaltiges Polycarboxylat gemäß Beispiel 8	-	-	-	-	1,1	0,99	-	-	-	-	-	-
<b>Benotung</b>												
Messer	3,5	3,5	4,5	5	3	4	3,5	4,5	5	5	5	5
Trinkglas	2	4	4,5	4	4	4,5	4,5	4	4	3,5	5	4,5
Kunststoffeller	4	5	5	4,5	3,5	4,5	5	4,5	5	5	4,5	5
PE-Deckel	5	3	5	5	4,5	4,5	3,5	5	5	5	4,5	5
<b>Summe</b>	<b>14,5</b>	<b>15,5</b>	<b>19</b>	<b>18,5</b>	<b>15</b>	<b>17,5</b>	<b>16,5</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>18,5</b>	<b>19</b>	<b>19,5</b>

Einwaage in g pro Reinigungsgang

## Patentansprüche

5 1. Phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend

(A) 0.01 - 20 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I)

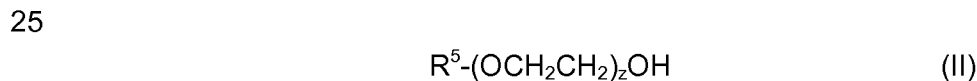


mit

15  $R^1$ : linearer oder verzweigter  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylrest,  
 $R^2, R^3$ : unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest,  
 $R^4$ : Wasserstoff, linearer oder verzweigter  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest.  
 $x, y$ : unabhängig voneinander mittlerer Wert im Bereich von 0.5 - 80,

20 wobei die einzelnen Alkylenoxid-Einheiten als Block oder statistisch verteilt vorliegen können,

(B) 0.01 - 10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholethoxylats der allgemeinen Formel (II)



mit

30  $R^5$ : linearer oder verzweigter  $C_4$ - $C_8$ -Alkylrest und  
 $z$ : mittlerer Wert von 2 - 10, wobei der Gehalt an Restalkohol  $R^5$ -OH weniger als 1 Gew.-% beträgt,

35 (C) 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers,

(D) 0 - 15 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats,

(E) 0 - 8 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats,

40 (F) 1 - 70 Gew.-% wenigstens eines Phosphats und

(G) 0.01 - 60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Additivs,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% beträgt.

5

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente (A) R<sup>1</sup> einen linearen oder verzweigten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig von einander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl bedeuten und x und y unabhängig von einander einen mittleren Wert von 0,5 bis 20 aufweisen.

10

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (C) eine Copolymer ist, umfassend die folgenden Monomere

(I) 50-98 Gew.-% von einer oder mehreren schwachen Säuren,

15

(II) 2-50 Gew.-% von einem oder mehreren ungesättigten Sulfonsäuremonomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Acrylamidomethyl-1-propan-sulfonsäure, 2-Methacrylsäureamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethylacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid, und wasserlösliche Salzen davon,

20

(III) 0-30 Gew.-% von einer oder mehreren monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren und

25

(IV) 0-30 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

30

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (D) Alkylenoxideinheiten enthaltende Copolymere eingesetzt werden, aufgebaut aus

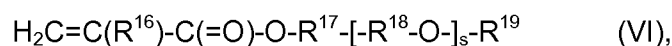
35

(1) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

(2) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und

(3) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel VI

40



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5         $R^{16}$  Wasserstoff oder Methyl,  
 $R^{17}$  eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes  $C_1$ - $C_6$ -  
 Alkylen,  
 $R^{18}$  gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte  $C_2$ - $C_4$ -  
 Alkylreste,
- 10        $R^{19}$  unverzweigtes oder verzweigtes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;  
 s       3 bis 50,  
 wobei die Komponenten (1), (2) und (3) statistisch oder blockweise einpolymerisiert sind.
- 15       5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Buildern, Komplexbildnern, Enzymen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffen, Korrosionsinhibitoren, Stabilisierungsmitteln wie Antioxidantien oder UV-Absorbern, Füllstoffen, weiteren Tensiden und Polymeren, Stellmitteln und Tablettenbindemitteln.
- 20       6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 2 - 10 Gew.-% Komponente (A), 0.1 - 5 Gew.-% Komponente (B), falls vorhanden, 2 - 10 Gew.-% Komponente (C), falls vorhanden, 2 - 10 Gew.-% Komponente (D), falls vorhanden 2 bis 10 Gew.-% eines Polycarboxylats (E), 20 bis 55 Gew.-% Komponente (F) und 1 bis 40 Gew.-% Komponente (G) enthält, wobei die Summen aus den Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% ergibt.
- 25       7. Verfahren zum Spülen von Oberflächen von Gegenständen durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 30       8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächen aus wenigstens einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Keramik, Steingut, Porzellan, Holz, Kunststoff, Glas, Metall und einer Metalllegierung bestehen.
- 35       9. Verwendung des Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Klarspüleleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen.
- 40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/055002

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D1/825 C11D3/06 C11D3/37 C11D1/722 C11D1/72

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 524 313 A (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 20 April 2005 (2005-04-20) paragraphs [0001], [0007] - [0009], [0017], [0021] - [0036], [0043], [0061]; claims 1-10; examples 1-4; tables 1,2	1-9
Y	WO 2005/047440 A (ECOLAB INC [US]; LENTSCH STEVEN E [US]; SOWLE EDDIE D [US]; KIEFFER JA) 26 May 2005 (2005-05-26) page 7, lines 14-27 page 39, lines 3-25 page 1, lines 5-11; example 4 page 2, line 25 - page 3, line 14 ----- -/--	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

25 August 2008

Date of mailing of the international search report

05/09/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Klier, Erich

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/055002

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 010 822 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 14 May 1980 (1980-05-14) page 1, paragraph 2 - page 3, paragraph 2 page 6, line 10 - page 7, line 25 -----	1-9
A	WO 03/010262 A (HENKEL KGAA [DE]; KESSLER ARND [DE]; NITSCH CHRISTIAN [DE]; BAYERSDOER) 6 February 2003 (2003-02-06) page 1, paragraph 5 - page 2, paragraph 2; claims 1-10; example 1; tables 1,2 page 3, paragraph 5 - page 48, paragraph 1 -----	1-9
A	WO 02/20708 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 14 March 2002 (2002-03-14) page 1, lines 9-17; claims 1-13; examples 1-12 -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/055002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1524313	A	20-04-2005	NONE	
WO 2005047440	A	26-05-2005	AT 371009 T AU 2004290007 A1 BR PI0415540 A CA 2540504 A1 CN 1871334 A DE 602004008500 T2 EP 1682643 A1 ES 2294560 T3 MX PA06004557 A US 2005101516 A1	15-09-2007 26-05-2005 26-12-2006 26-05-2005 29-11-2006 29-11-2007 26-07-2006 01-04-2008 06-07-2006 12-05-2005
EP 0010822	A	14-05-1980	CA 1121689 A1 DE 2965463 D1 GR 66649 A1	13-04-1982 07-07-1983 07-04-1981
WO 03010262	A	06-02-2003	DE 10136001 A1 EP 1409623 A1 HU 0401493 A2 US 2004167051 A1	13-02-2003 21-04-2004 28-12-2004 26-08-2004
WO 0220708	A	14-03-2002	AR 030618 A1 AT 343623 T AU 9375701 A AU 2001293757 B2 BR 0113559 A CA 2420356 A1 DE 60124120 T2 EP 1315790 A1 JP 2004508455 T US 2003130151 A1 US 6521576 B1 ZA 200300834 A	27-08-2003 15-11-2006 22-03-2002 27-04-2006 05-08-2003 14-03-2002 08-02-2007 04-06-2003 18-03-2004 10-07-2003 18-02-2003 09-02-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/055002

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C11D1/825 C11D3/06 C11D3/37 C11D1/722 C11D1/72

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 524 313 A (DALLI WERKE GMBH & CO KG [DE]) 20. April 2005 (2005-04-20) Absätze [0001], [0007] - [0009], [0017], [0021] - [0036], [0043], [0061]; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-4; Tabellen 1,2	1-9
Y	WO 2005/047440 A (ECOLAB INC [US]; LENTSCH STEVEN E [US]; SOWLE EDDIE D [US]; KIEFFER JA) 26. Mai 2005 (2005-05-26) Seite 7, Zeilen 14-27 Seite 39, Zeilen 3-25 Seite 1, Zeilen 5-11; Beispiel 4 Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 14	1-9

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 2008	05/09/2008

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

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 010 822 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 14. Mai 1980 (1980-05-14) Seite 1, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 2 Seite 6, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 25 -----	1-9
A	WO 03/010262 A (HENKEL KGAA [DE]; KESSLER ARND [DE]; NITSCH CHRISTIAN [DE]; BAYERSDOER) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Seite 1, Absatz 5 - Seite 2, Absatz 2; Ansprüche 1-10; Beispiel 1; Tabellen 1,2 Seite 3, Absatz 5 - Seite 48, Absatz 1 -----	1-9
A	WO 02/20708 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 14. März 2002 (2002-03-14) Seite 1, Zeilen 9-17; Ansprüche 1-13; Beispiele 1-12 -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/055002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1524313	A	20-04-2005	KEINE	
WO 2005047440	A	26-05-2005	AT 371009 T	15-09-2007
			AU 2004290007 A1	26-05-2005
			BR PI0415540 A	26-12-2006
			CA 2540504 A1	26-05-2005
			CN 1871334 A	29-11-2006
			DE 602004008500 T2	29-11-2007
			EP 1682643 A1	26-07-2006
			ES 2294560 T3	01-04-2008
			MX PA06004557 A	06-07-2006
			US 2005101516 A1	12-05-2005
EP 0010822	A	14-05-1980	CA 1121689 A1	13-04-1982
			DE 2965463 D1	07-07-1983
			GR 66649 A1	07-04-1981
WO 03010262	A	06-02-2003	DE 10136001 A1	13-02-2003
			EP 1409623 A1	21-04-2004
			HU 0401493 A2	28-12-2004
			US 2004167051 A1	26-08-2004
WO 0220708	A	14-03-2002	AR 030618 A1	27-08-2003
			AT 343623 T	15-11-2006
			AU 9375701 A	22-03-2002
			AU 2001293757 B2	27-04-2006
			BR 0113559 A	05-08-2003
			CA 2420356 A1	14-03-2002
			DE 60124120 T2	08-02-2007
			EP 1315790 A1	04-06-2003
			JP 2004508455 T	18-03-2004
			US 2003130151 A1	10-07-2003
			US 6521576 B1	18-02-2003
			ZA 200300834 A	09-02-2004