

(19)



(11)

EP 2 188 361 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.09.2014 Patentblatt 2014/38

(51) Int Cl.:
C11D 3/22 (2006.01) C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08774678.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/058550

(22) Anmeldetag: **03.07.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/037013 (26.03.2009 Gazette 2009/13)

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

DETERGENTS

NETTOYANTS

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

- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
- **KESSLER, Arnd**
40789 Monheim Am Rhein (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)
- **HOLDERBAUM, Thomas**
40723 Hilden (DE)

(30) Priorität: **17.09.2007 DE 102007044418**

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-95/15984 WO-A-2006/029806
DE-A1-102004 015 401

(72) Erfinder:
 • **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)

EP 2 188 361 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die Phosphatersatzstoffe enthalten.

[0002] An maschinell gespülte Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur völlig frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0003] Moderne maschinelle Geschirrspülmittel erfüllen diese Anforderungen durch die Integration reinigender, pflegender, wasserenthärtender und klarspülaktiver Wirkstoffe und sind dem Verbraucher beispielsweise als "2in1"- oder "3in1" Geschirrspülmittel bekannt. Als für den Reinigungswie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die für den privaten Endverbraucher vorgesehenen maschinellen Geschirrspülmittel Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte. Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

[0004] Während die Phosphate also im Hinblick auf ihre enthärtende und alkalisierende Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, wird ihr Einsatz aus ökologischer Sicht als problematisch angesehen, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

[0005] Als Phosphat-Ersatz- oder -austauschstoffe werden in Textilwaschmitteln neben Nitrilotriessigsäure vor allem Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe) eingesetzt. Diese Substanzen sind jedoch für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln aus verschiedenen Gründen nicht geeignet. Als Alternativen zu den Alkalimetallphosphaten in maschinellen Geschirrspülmitteln werden daher in der Literatur eine Reihe von Ersatzstoffen diskutiert, von denen die Citrate besonders hervorzuheben sind.

[0006] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die neben einem Citrat weiterhin Carbonate, Bleichmittel und Enzyme enthalten, werden beispielsweise in den europäischen Patenten EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) und EP 692 020 B1 (Henkel KGaA) beschrieben.

[0007] Zur Gruppe der Komplexierungsmittel zur Wasserenthärtung, welche mit Vorzug in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden zählen auch die organischen Phosphonate, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 10 2004 015 41 (Henkel KGaA) beschrieben werden.

[0008] Der Zusatz von Carboxymethylinulinen in Kombination mit spezifischen Phosphonaten als Gerüststoffe zu Bleichmittel-freien Textilwaschmitteln wird in der europäischen Patentanmeldung EP 1 408 103 A1 (N.V. Solutia) beschrieben.

[0009] Trotz der bisherigen Bemühungen ist es den Herstellern maschineller Geschirrspülmittel bisher nicht gelungen, phosphatfreie oder Phosphat-reduzierte maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die hinsichtlich ihrer Reinigungs- und Klarspüleleistung sowie insbesondere auch ihrer belagsinhibierenden Leistung den üblichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar sind oder diese gar übertreffen. Eine solche Leistungsgleichheit ist jedoch Voraussetzung für die erfolgreiche Markteinführung von Phosphatersatzstoffen in Reinigungsmittel, da sich die überwiegende Zahl der Endverbraucher trotz breiter öffentlicher Diskussion umweltpolitischer Themen stets gegen ein ökologisch vorteilhaftes Produkt entscheiden wird, wenn dieses hinsichtlich seines Preises und/oder seiner Leistung nicht dem Marktstandard entspricht.

[0010] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines phosphatfreien oder Phosphat-reduzierten maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungs- und Klarspüleleistung als auch in Bezug auf seine Belagsinhibierung mit herkömmlichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft.

[0011] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich zur Lösung der vorgenannten Aufgabe maschinelle Geschirrspülmittel eignen, die eine Kombination aus Carboxymethylinulin und Sauerstoffbleichmittel enthalten, sofern diese maschinellen Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthalten.

[0012] Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Carboxymethylinulin
- b) Sauerstoffbleichmittel

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthält.

5 **[0013]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten als ihre erste wesentliche Komponente Carboxymethylinulin.

[0014] Als Inulin wird ein in Pflanzen wie Topinambur, Zichorie, Dahlie, Artischocke, Löwenzahn oder Agave als Reservestoff eingelagertes Polysaccharid aus Fruktosemolekülen bezeichnet. Die Kettenlänge dieser Polysaccharide beträgt bis zu 100 Moleküle. Die linearen Fruktoseketten der Inuline, die üblicherweise durch $\beta(2-1)$ -Bindungen verknüpft sind, sind in der Regel durch eine Glucoseeinheit abgeschlossen. Die Fruktose-Einheiten innerhalb der Kette tragen 3 Hydroxylgruppen, die unter Etherbildung carboxyalkyliert werden können. In den Verfahrensprodukten ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch eine Carboxyalkylgruppe, im Falle der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxymethylinuline durch eine Carboxymethylgruppe, ersetzt.

15 **[0015]** Bevorzugte Carboxymethylinuline sind dadurch gekennzeichnet, dass pro Fruktosemolekül im Mittel 0,5 bis 3 Hydroxylgruppen, vorzugsweise 1,0 bis 3 Hydroxylgruppen und insbesondere 2,0 bis 3,0 Hydroxylgruppen carboxymethyliert sind.

[0016] Bevorzugte Carboxymethylinuline weisen eine Molmasse im Bereich von 1 000 bis 10 000, vorzugsweise von 1200 bis 7000, bevorzugt von 1400 bis 4000 und insbesondere von 1500 bis 3000 auf.

20 **[0017]** Der Gewichtsanteil von Carboxymethylinulin am Gesamtgewicht bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, 2,0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4,0 bis 10 Gew.-%.

[0018] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten neben den Carboxymethylinulinen zur Verringerung der Wasserhärte vorzugsweise zusätzlich Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Silikate, Carbonate und organische Cobuilder wie die Citrate.

25 **[0019]** Mit Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

30 **[0020]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten 2 bis 15 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% Silikat(e).

35 **[0022]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0023] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

40 **[0024]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

50 **[0025]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Carbonate und Citrate enthält.

[0026] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

55 **[0027]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, be-

vorzugt sein.

[0028] Geeignet sind weiterhin copolymerer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0029] Der Gehalt bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der maschinellen Geschirrspülmittel.

[0030] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte erfindungsgemäße phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

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

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Sauerstoffbleichmittel | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Phosphonat | -- * | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |

[0031] Als weiteren wesentlichen Bestandteil neben dem Carboxymethylinulin enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaissäure, Phthaliminopersäure oder Dipiperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

[0032] Bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% eines Sauerstoffbleichmittels, vorzugsweise 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

[0033] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetyläthylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0034] Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0035] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0036] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-

EP 2 188 361 B1

triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0037] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0038] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0039] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |

[0040] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass sie kein Phosphonat enthalten. Überraschenderweise konnten die Reinigungs- und Klarspülwirkung wie auch die Belagsinhibierung der erfindungsgemäßen Mittel durch die Abwesenheit von Phosphonat verbessert werden.

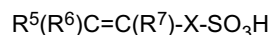
[0041] Bevorzugte erfindungsgemäße phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als weiteren Bestandteil ein Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere(s) ionische(s) und/oder nichtionische(s) Monomer(e).

[0042] Der Gewichtsanteil des Copolymers am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-%.

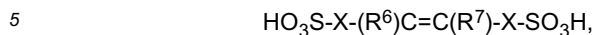
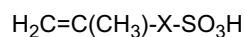
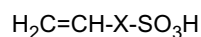
[0043] Diese Copolymere, die neben einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer wenigstens ein weiteres ionisches oder nichtionisches Monomer umfassen, können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0044] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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

[0045] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 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, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

[0046] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0047] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0048] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0049] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0050] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein ionisches Monomer.

[0051] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Carboxymethylinulin
- b) Sauerstoffbleichmittel
- c) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische Monomere.

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0052] Als ionische Monomere werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0053] Besonders bevorzugt werden demnach phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Carboxymethylinulin
- b) Sauerstoffbleichmittel
- c) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für

EP 2 188 361 B1

-COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthält.

[0054] Besonders bevorzugte Carboxylgruppen-haltige Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

[0055] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| ¹ Copolymer, umfassend | | | |

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

[0056] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer.

[0057] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0058] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung sind daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Carboxymethylinulin
- b) Sauerstoffbleichmittel
- c) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthält.

[0059] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten,

EP 2 188 361 B1

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

[0060] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |

¹ Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

[0061] Besonders bevorzugt werden Copolymere, die neben den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weiterhin sowohl ionische als auch nichtionische Monomere enthalten. Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer c)

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere
- iii) weitere nichtionische Monomere

umfasst, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0062] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |

EP 2 188 361 B1

(fortgesetzt)

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| ¹ Copolymer, umfassend i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere iii) weitere nichtionische Monomere | | | |

[0063] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere kann im Vergleich zu herkömmlichen polymeren oder copolymeren Acrylaten ohne Sulfonsäuregruppe die Belagsbildung und das Klarspülergebnis deutlich verbessert werden.

[0064] Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin Tenside enthalten. Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

[0065] Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische(s) Tensid(e), wobei der Gewichtsanteil des/der nichtionischen Tenside(s) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels vorzugsweise zwischen 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% beträgt.

[0066] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethyl-aminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0067] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0068] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20} -Monohydroxy-alkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol

und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt. Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0069] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0070] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

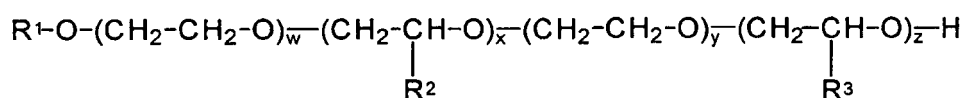
[0071] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0072] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerenheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0073] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0074] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0075] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0076] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0077] Als Alkylenoxeinheit, die alternierend zur Ethylenoxeinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0078] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0079] Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0080] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Niotensid | 2 bis 9 | 3 bis 8 | 4 bis 7 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |

¹ Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹R²C=C(R³)COOH, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂-, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

[0081] Durch den Einsatz der nachfolgend beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Belagsbildung und das Klarspülergebnis deutlich verbessert werden.

[0082] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0083] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0084] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0085] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, isoPropyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0086] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0087] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

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

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Niotensid ² | 2 bis 9 | 3 bis 8 | 4 bis 7 |
| Phosphonat | -- | -- | -- |

EP 2 188 361 B1

(fortgesetzt)

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| <p>¹ Copolymer, umfassend</p> <p>i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere</p> <p>ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist</p> <p>² endgruppenverschlossenes poly(oxyalkylierten) Niotensid mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste</p> | | | |

[0089] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0090] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0091] Neben den weiter oben beschriebenen Inhaltsstoffen wie Gerüststoffen oder Bleichmitteln und Tensiden enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der wasch- und reinigungsaktiven Polymere, der Enzyme, der Korrosionsinhibitoren, Duft- oder Farbstoffe.

[0092] Zur Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere zählen beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere, insbesondere die kationischen oder amphoteren Polymere.

[0093] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten

[0094] Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

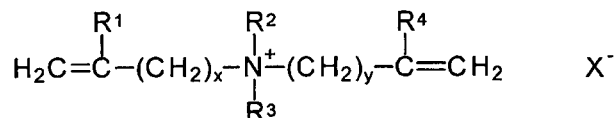
[0095] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0096] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C₁₋₃₀ linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C₁₋₃₀ linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff,

EP 2 188 361 B1

mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel

5



10

bei der R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R² und R³ unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X-repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

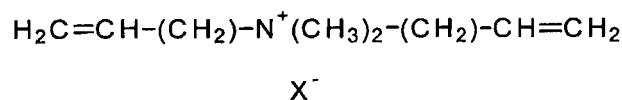
15

[0097] Bevorzugte Reste R¹ und R⁴ in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH.

20

[0098] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ und R⁴ für H stehen, R² und R³ für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechende Monomereinheit der Formel

25

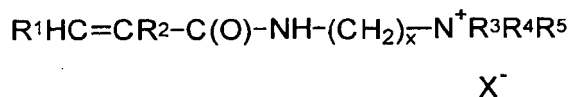


30

werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0099] Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel

35



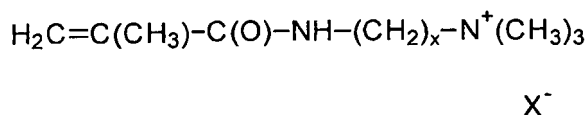
40

in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

45

[0100] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ für H und R², R³, R⁴ und R⁵ für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel

50



werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) bezeichnet.

55

[0101] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0102] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten

oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0103] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0104] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0105] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

[0106] Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0107] Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0108] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogranulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0109] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0110] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur halten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

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

[0111] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0112] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0113] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0114] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschnitzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0115] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

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

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

[0118] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0119] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0120] Ein bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält beispielsweise

- a) 4 bis 35 Gew.-% Carboxymethylinulin
- b) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- c) 2 bis 8 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
- d) 0,5 bis 25 Gew.-% Copolymer(e), umfassend

- i) Säuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
- ii) weitere(s) ionische(s) und/oder nichtionogene(s) Monomer(e)

- e) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym,

und ist frei von Phosphonat.

[0121] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1 [Gew.-%] | Rezeptur 2 [Gew.-%] | Rezeptur 3 [Gew.-%] |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Carboxymethylinulin | 2 bis 15 | 2 bis 10 | 4 bis 10 |
| Citrat/Citronensäure | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Carbonat/Hydrogencarbonat | 10 bis 35 | 10 bis 30 | 15 bis 30 |
| Natriumpercarbonat | 4 bis 15 | 6 bis 15 | 6 bis 15 |
| Bleichaktivator/-katalysator | 0,01 bis 5 | 0,1 bis 5 | 1 bis 5 |
| Copolymer ¹ | 4 bis 16 | 4 bis 16 | 4 bis 16 |
| Niotensid | 2 bis 9 | 3 bis 8 | 4 bis 7 |
| Amylase | ja | ja | ja |
| Protease | ja | ja | ja |
| Phosphonat | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| ¹ Copolymer, umfassend i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH ₃ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH ₂ , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR ⁴ steht, wobei R ⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist | | | |

[0122] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

[0123] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0124] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0125] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierter Form (berechnet als Zn²⁺) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0126] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem 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 Alkylamino-

triazol. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden.

[0127] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. 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. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0128] Die Duftstoffe können direkt verarbeitet 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.

[0129] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0130] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in fester oder flüssiger Form konfektioniert, aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0131] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0132] Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, werden besonders bevorzugt.

[0133] Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0134] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

[0135] Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

[0136] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0137] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

[0138] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

[0139] Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

[0140] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

[0141] Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

[0142] Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tabletten-desintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

[0143] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer phosphatfreier maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

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

[0144] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Klarspülwirkung aus. Eine Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels als Klarspülmittel beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele

[0145] In einem maschinellen Geschirrspülverfahren wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele G 698) bei einer Wasserhärte von 21°dH und einer Temperatur von 50°C mit 21 g der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel gespült.

| Rohstoff | V1 [Gew.-%] | V2 [Gew.-%] | V3 [Gew.-%] | E1 [Gew.-%] |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Phosphat | 33 | -- | -- | -- |
| Citrat | -- | 30 | 24 | 30 |
| Phosphonat | 2,0 | 2,0 | 2,0 | -- |
| CMI | -- | 4,0 | 8,0 | 4,0 |
| Copolymer ¹ | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| Soda | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| Natriumpercarbonat | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| TAED | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Protease | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Amylase | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Nichtionisches Tensid | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| ¹ Sulfonsäuregruppen-haltiges Copolymer | | | | |

EP 2 188 361 B1

[0146] Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

5

| | V1 | V2 | V3 | E1 |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Belagsbildung | Glas 4,0 Edelstahl 3,2 | Glas 2,2 Edelstahl 1,9 | Glas 3,0 Edelstahl 2,9 | Glas 4,8 Edelstahl 5,0 |
| Durchschnitt | 3,6 | 2,1 | 3,0 | 4,9 |
| Bewertungsskala Belagsbildung: 10 = keine Belagsbildung bis 0 = starke Belagsbildung; | | | | |

10

15 Patentansprüche

1. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Carboxymethylinulin
- b) Sauerstoffbleichmittel

20

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Phosphonat enthält.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 2,0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4,0 bis 10 Gew.-% Carboxymethylinulin enthält.

25

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Carbonate und Citrate enthält.

30

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% eines Sauerstoffbleichmittels, vorzugsweise 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

35

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthält.

40

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% enthält.

45

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 15 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% Copolymer(e), umfassend

- i) Säuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
 - ii) weitere(s) ionische(s) und/oder nichtionogene(s) Monomer(e)
- enthält.

50

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

- a) 4 bis 35 Gew.-% Carboxymethylinulin
- b) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- c) 2 bis 8 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
- d) 0,5 bis 25 Gew.-% Copolymer(e), umfassend

55

EP 2 188 361 B1

- i) Säuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
- ii) weitere(s) ionische(s) und/oder nichtionogene(s) Monomer(e)

e) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

5
9. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz maschineller Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

11. Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

15
a) ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8;

b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärter-salzes zu verwenden.

Claims

20
1. A phosphate-free automatic dishwashing agent containing

a) carboxymethyl inulin,

b) oxygen bleaching agent,

25
characterized in that the automatic dishwashing agent contains no phosphonate.

30
2. The automatic dishwashing agent according to Claim 1, **characterized in that** the dishwashing agent contains, based on its total weight, 2.0 to 40 wt%, by preference 2.0 to 20 wt%, and in particular 4.0 to 10 wt% carboxymethyl inulin.

3. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the dishwashing agent contains, based on its total weight, 5 to 60 wt%, by preference 10 to 60 wt%, and in particular 25 to 60 wt% detergency builders from the group of the silicates, carbonates, and citrates.

35
4. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the dishwashing agent contains, based on its total weight, 1.0 to 20 wt%, by preference 4.0 to 18 wt%, and in particular 8 to 15 wt% of an oxygen bleaching agent, by preference 1.0 to 20 wt%, by preference 4.0 to 18 wt%, and in particular 8 to 15 wt% sodium percarbonate.

40
5. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains a bleach catalyst selected from the group of the bleach-enhancing transition-metal salts and transition-metal complexes, by preference from the group of the complexes of manganese with 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me₃-TACN) or 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me₄-TACN).

45
6. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the dishwashing agent contains, based on its total weight, nonionic surfactant in quantities from 1 to 10 wt%, by preference 2 to 8 wt%, and in particular 3 to 6 wt%.

50
7. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the dishwashing agent contains, based on its total weight, 0.5 to 20 wt%, preferably 4 to 18 wt%, particularly preferably 6 to 15 wt%, and in particular 6 to 12 wt% copolymer(s) encompassing

i) acid group-containing monomer(s)

55
ii) further ionic and/or nonionogenic monomer(s).

8. The automatic dishwashing agent according to one of the preceding claims, containing

a) 4 to 35 wt% carboxymethyl inulin

- b) 2 to 15 wt% sodium percarbonate
- c) 2 to 8 wt% nonionic surfactant(s)
- d) 0.5 to 25 wt% copolymer(s), encompassing

- 5
- i) acid group-containing monomer(s)
 - ii) further ionic and/or nonionogenic monomers(s)

- e) 1.0 to 6 wt% enzyme.

10 **9.** A method for cleaning tableware in an automatic dishwasher, utilizing automatic dishwashing agents according to one of Claims 1 to 8.

10. The method according to Claim 9, **characterized in that** no additional water softener and no additional rinsing agent are dispensed into the interior of the automatic dishwasher in the course of the cleaning method.

15 **11.** A kit for an automatic dishwasher, encompassing

- a) an automatic dishwashing agent according to one of Claims 1 to 8;
- b) an instruction notifying the consumer that the automatic dishwashing agent is to be used without the addition

20 of a rinsing agent and/or a water-softener salt.

Revendications

25 **1.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle exempt de phosphate, contenant :

- a) de la carboxyméthyluline ;
- b) un agent de blanchiment oxygéné ;

caractérisé en ce que l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle ne contient pas de phosphonate.

30 **2.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapportés à son poids total, de 2,0 à 40 % en poids, de préférence de 2,0 à 20 % en poids et en particulier de 4,0 à 10 % en poids de carboxyméthyluline.

35 **3.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapportés à son poids total, de 5 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 25 à 60 % en poids, des substances faisant office de builder choisies parmi le groupe des silicates, des carbonates et des citrates.

40 **4.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapportés à son poids total, de 1,0 à 20 % en poids, de préférence de 4,0 à 18 % en poids et en particulier de 8 à 15 % en poids d'un agent de blanchiment oxygéné, de préférence de 1,0 à 20 % en poids, de préférence de 4,0 à 18 % en poids et en particulier de 8 à 15 % en poids de percarbonate de sodium.

45 **5.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient un catalyseur du blanchiment choisi parmi le groupe des sels de métaux de transition et des complexes de métaux de transition renforceurs du blanchiment, de préférence parmi le groupe des complexes du manganèse avec le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me₃-TACN) ou le 1,2,4,7-tétraméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me₄-TACN).

50 **6.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage de la vaisselle contient, rapportés à son poids total, un agent tensioactif non ionique dans des quantités de 1 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 8 % en poids et en particulier de 3 à 6 % en poids.

55 **7.** Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle contient, rapportés à son poids total, de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 4 à 18 % en poids, de manière particulièrement préférée de 6 à 15 % en poids et en

EP 2 188 361 B1

particulier de 6 à 12 % en poids, un ou plusieurs copolymères comprenant :

- i) un ou plusieurs monomères contenant des groupes acides ;
- ii) un ou plusieurs autres monomères ioniques et/ou non ionogènes.

5

8. Agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant :

- a) de 4 à 35 % en poids de carboxyméthyluline ;
- b) de 2 à 15 % en poids de percarbonate de sodium ;
- c) de 2 à 8 % en poids d'un ou de plusieurs agents tensioactifs non ioniques ;
- d) de 0,5 à 25 % en poids d'un ou de plusieurs copolymères comprenant :

10

- i) un ou plusieurs monomères contenant des groupes acides ;
- ii) un ou plusieurs autres monomères ioniques et/ou non ionogènes ;

15

- e) de 1,0 à 6 % en poids d'une ou plusieurs enzymes.

9. Procédé pour le lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle, en mettant en oeuvre un agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

20

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**au cours du processus de lavage, on n'ajoute de manière dosée aucun adoucisseur d'eau supplémentaire et aucun agent de rinçage supplémentaire à l'intérieur du lave-vaisselle.

25

11. Kit pour un lave-vaisselle, comprenant :

- a) un agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ;
- b) une instruction qui signale au consommateur le fait d'utiliser l'agent pour le lavage mécanique de la vaisselle sans addition d'un agent de rinçage et/ou d'un sel adoucisseur.

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 662117 B1 [0006]
- EP 692020 B1 [0006]
- DE 102004015 [0007]
- EP 1408103 A1 [0008]