

(19)



(11)

EP 1 924 676 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.04.2009 Patentblatt 2009/16

(51) Int Cl.:
C11D 3/33 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06793039.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/065751

(22) Anmeldetag: **29.08.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/025955 (08.03.2007 Gazette 2007/10)

(54) **REINIGUNGSFORMULIERUNGEN FÜR DIE MASCHINELLE GESCHIRRREINIGUNG ENTHALTEND HYDROPHIL MODIFIZIERTE POLYCARBOXYLATE**

CLEANING FORMULATIONS FOR MACHINE DISHWASHING COMPRISING HYDROPHILICALLY MODIFIED POLYCARBOXYLATES

PREPARATIONS DETERGENTES POUR LAVAGE EN LAVE-VAISSELLE CONTENANT DES POLYCARBOXYLATES A MODIFICATION HYDROPHILE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

- **TROPSCH, Jürgen**
67354 Römerberg (DE)
- **KISSAU, Lars**
67157 Wachenheim (DE)

(30) Priorität: **31.08.2005 DE 102005041349**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter**
Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn LLP
Patentanwälte
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.05.2008 Patentblatt 2008/22

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 082 564 EP-A2- 0 625 567
EP-A2- 0 778 340 DE-A1- 3 133 529
DE-A1- 10 050 622

(72) Erfinder:
• **SEEBECK, Tanja**
64625 Bensheim (DE)

EP 1 924 676 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 Erfindung betrifft Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

5 **[0002]** Bei der Reinigung von Geschirr in der Geschirrspülmaschine wird das Geschirr während des Reinigungsganges vom Schmutz, der aus unterschiedlichsten Speiseresten besteht, die auch fettige und ölige Bestandteile enthalten, befreit. Die abgelösten Schmutzpartikel und Komponenten werden bei der weiteren Reinigung im Spülwasser der Maschine umgepumpt. Es muss gewährleistet sein, dass die abgelösten Schmutzpartikel gut dispergiert und emulgiert werden, damit sie sich nicht auf dem Spülgut wieder absetzen.

10 **[0003]** Viele der auf dem Markt befindlichen Formulierungen sind phosphatbasiert. Das verwendete Phosphat ist ideal für die Anwendung, da es viele nützliche Eigenschaften vereinigt, die in der maschinellen Geschirreinigung gefragt sind. Zum einen ist Phosphat in der Lage, Wasserhärte (d.h. unlösliche Salze von Wasserhärte verursachenden Ionen wie Calcium- und Magnesiumionen) zu dispergieren. Diese Aufgabe wird zwar auch noch über den Ionentauscher der Maschinen erreicht. Ein großer Anteil der Produkte für maschinelles Geschirrspülen wird aber heute in Form von so genannten 3-in-1-Formulierungen angeboten, bei denen die Funktion des Ionentauschers nicht mehr notwendig ist. 15 Dabei übernimmt das Phosphat meist kombiniert mit Phosphonaten die Enthärtung des Wassers. Weiterhin dispergiert das Phosphat den abgelösten Schmutz und verhindert so ein Wiederabsetzen des Schmutzes auf dem Spülgut.

[0004] Bei den Waschmitteln ist man aus ökologischen Gründen in vielen Ländern zu vollständig phosphatfreien Systemen übergegangen. Auch für die Produkte zur maschinellen Geschirreinigung wird diskutiert, ob eine Umkehr zu phosphatfreien Produkten sinnvoll ist. Die phosphatfreien Produkte, die noch Mitte der neunziger Jahre auf dem Markt waren, erfüllen jedoch die heutigen Ansprüche an das Spülergebnis nicht mehr. Heute erwartet der Verbraucher ein makellooses, streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr. Und das vorzugsweise ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler oder Regeneriersalz für den Ionenaustauscher. Phosphatfreie Geschirrspülmittel, enthaltend Copolymer sind aus EP-A-778340 und EP-A-82564 bekannt.

25 **[0005]** Aufgabe der Erfindung ist es, phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung bereit zu stellen. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, derartige Formulierungen bereit zu stellen, welche ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler ein streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr ergeben.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass der Ersatz von Phosphat durch den Einsatz von bestimmten hydrophil modifizierten Polycarboxylaten in Kombination mit bestimmten Komplexbildnern erreicht werden kann.

30 **[0007]** Dabei übernimmt der Komplexbildner die Aufgabe, die die Wasserhärte verursachenden Ionen (Calcium- und Magnesiumionen), welche im Spülwasser oder in den Speiseresten enthalten sind, zu komplexieren. Polycarboxylate weisen ebenfalls ein CalciumBindevermögen auf und sind in der Lage, die sich aus der Wasserhärte bildenden schwer löslichen Salze zu dispergieren, und sind daneben in der Lage, den in der Waschlauge vorhandenen Schmutz zu dispergieren. Die Kombination aus Komplexbildnern und Polycarboxylaten führt so zu einer besonders guten Belagsverhinderung während des maschinellen Geschirrspülprozesses.

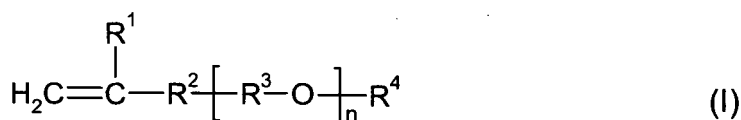
35 **[0008]** Somit wird die Aufgabe gelöst durch phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend als Komponenten:

a) 1 bis 20 Gew.-% Copolymere aus

40 a1) 50 bis 99,5 Mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und/oder eines Salzes davon,

a2) 0,5 bis 20 Mol-% eines alkoxylierten monoethylenisch ungesättigten Monomers der Formel (I)

45



50

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

55 R^1 Wasserstoff oder Methyl;
 R^2 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{NR}^5-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{CH}_2-\text{O}-$ oder $-\text{CONH}-$;
 R^3 gleiche oder verschiedene C_2-C_4 -Alkylreste, die blockweise oder statistisch angeordnet sein können, wobei der Anteil an Ethylenresten mindestens 50 Mol-% beträgt;

EP 1 924 676 B1

- R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -SO₃M oder -PO₃M₂;
R⁵ Wasserstoff oder -CH₂-CR¹=CH₂;
R⁶ -O-[R³-O]_n-R⁴, wobei die Reste -[R³-O]_n- von den weiteren in Formel I enthaltenen Resten -[R³-O]_n- verschieden sein können;
5 R⁷ Wasserstoff oder Ethyl;
M Alkalimetall oder Wasserstoff;
n 4 bis 250;
x 0 oder 1,

10 a3) 0 bis 50 Mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, eines Anhydrids und/oder eines Salzes davon,

a4) 0 bis 20 Mol-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomers,

15 wobei das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht M_w von 30 000 bis 500 000 g/mol und einen K-Wert von 40 bis 150 (gemessen beim pH-Wert 7 in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C) aufweist,

20 b) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% Komplexbildner, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitri-
lotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessig-
säure, Iminodiessigsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, S,S-Ethylendiamindibernsteinsäure, Asparaginsäuredi-
essigsäure sowie den Salzen der genannten Komplexbildner,

c) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,

25 d) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,

e) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% weitere Builder,

30 f) 0 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Enzyme,

g) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-% ein oder mehrere weitere Zusatzstoffe wie anionische oder
zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duft-
stoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser,

35 wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

[0009] Die Formulierung kann als Tablette, Pulver, Gel, Kapsel, Extrudat oder Lösung verarbeitet sein. Es kann sich dabei sowohl um Formulierungen für Haushaltsanwendungen als auch für gewerbliche Anwendungen handeln.

40 **[0010]** Gelöst wird die Aufgabe ferner durch die Verwendung einer Kombination von Copolymeren a) und Komplex-
bildnern b) als Builder-System in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung. Dabei übernimmt
das Buildersystem die Aufgabe, die die Wasserhärte verursachenden Ionen (Calcium- und Magnesiumionen), welche
im Spülwasser oder in den Speiseresten enthalten sind, zu komplexieren.

[0011] Gelöst wird die Aufgabe ferner durch die Verwendung einer Kombination von Copolymeren a) und Komplex-
bildnern b) als belagsinhibierender Zusatz in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

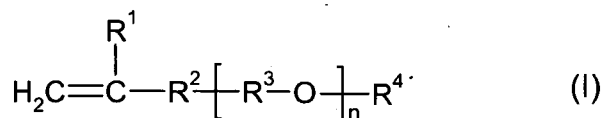
45 **[0012]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere a) enthalten als einpolymerisiertes Monomer a1) eine mono-
ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäure, vorzugsweise eine C₃-C₆-Monocarbonsäure, und/oder ein wasserlösliches
Salz, insbesondere ein Alkalimetallsalz, wie Kalium- und vor allem Natriumsalz, oder Ammoniumsalz dieser Säure.

[0013] Als Beispiele für geeignete Monomere a1) seien im Einzelnen genannt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Croton-
säure und Vinyllessigsäure. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Säuren zum Einsatz kommen.

[0014] Besonders bevorzugtes Monomer a1) ist Acrylsäure.

50 **[0015]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere a) enthalten 50 bis 99,5 Mol-% des Monomers a1). Sind die
Copolymere nur aus den Monomeren a1) und a2) aufgebaut, so liegt der Gehalt des Monomers a1) in der Regel bei 80
bis 99,5 Mol-%, vorzugsweise bei 90 bis 98 Mol-%. Terpolymere aus den Monomeren a1), a2) und a3) enthalten im
allgemeinen 60 bis 98 Mol-%, bevorzugt 70 bis 95 Mol-%, des Monomers a1).

55 **[0016]** Als einpolymerisiertes Monomer a2) enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere ein alkethoxy-
liertes monoethylenisch ungesättigtes Monomer der Formel (I)



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 R¹ Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff;
 R² -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵-, -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- oder -CONH-, bevorzugt -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵- oder
 -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- und besonders bevorzugt -(CH₂)_x-O- oder -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O-;
 R³ gleiche oder verschiedene C₂-C₄-Alkylreste, die blockweise oder statistisch angeordnet sein können, wobei
 15 der Anteil an Ethylenresten mindestens 50 Mol-%, bevorzugt mindestens 75 Mol-% und besonders bevorzugt 100
 Mol-% beträgt;
 R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -SO₃M oder -PO₃M₂;
 R⁵ Wasserstoff oder -CH₂-CR¹=CH₂;
 R⁶ -O-[R³-O]_nR⁴, wobei die Reste -[R³-O]_n- von den weiteren in Formel I enthaltenen Resten -[R³-O]_n- verschieden
 sein können und die für R³ genannten Bevorzugungen gelten;
 20 R⁷ Wasserstoff oder Ethyl;
 M Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder Wasserstoff;
 n 4 bis 250, bevorzugt 5 bis 200 und besonders bevorzugt 10 bis 100;
 x 0 oder 1.

25 **[0017]** Als Beispiele für besonders geeignete Monomere a2) seien im Einzelnen die Alkoxylierungsprodukte von
 folgenden ungesättigten Monomeren genannt: (Meth)allylalkohol, (Meth)allylamine, Diallylamine, Glycerinmonoallyle-
 ther, Trimethylolpropanmonoallylether, Vinylether, Vinylamide und Vinylamine.

[0018] Selbstverständlich können auch Mischungen der Monomere a2) eingesetzt werden.

30 **[0019]** Besonders bevorzugt sind Monomere a2), die auf Allylalkohol, Glycerinmonoallylether, Trimethylolpropanmo-
 noallylether und Diallylamin basieren.

[0020] Ganz besonders bevorzugte Monomere a2) sind ethoxylierte Allylalkohole, die insbesondere 5 bis 20, vor allem
 10 bis 100 mol EO/mol Allylalkohol enthalten.

35 **[0021]** Die Monomere a2) können nach allgemein bekannten Standardverfahren der organischen Chemie hergestellt
 werden, z. B. durch Amidierung und Umamidierung von geeigneten (Meth)acrylsäuren, durch Alkoxylierung von Allyl-
 kohol, Glycerinmonoallylether, Trimethylolpropanmonoallylether; durch Veretherung von Allylhalogeniden mit Poly-
 C₂-C₄-alkylenoxiden und Vinylierung von Polyalkylenoxiden mit OH- oder NH-Endgruppe mit Acetylen.

[0022] Sollen die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere -SO₃M oder -PO₃M₂-Endgruppen aufweisen, so können
 diese durch Sulfatierung oder Phosphatierung der Monomere (B) oder auch der Copolymere selbst, z.B. mit Chlorsul-
 fonsäure bzw. Polyphosphorsäure, eingeführt werden.

40 **[0023]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten 0,5 bis 20 Mol-% des Monomers a2). Sind die Co-
 polymere nur aus den Monomeren a1) und a2) aufgebaut, so liegt der Gehalt des Monomers a1) in der Regel bei 0,5
 bis 20 Mol-%, vorzugsweise bei 1 bis 10 Mol-%. Terpolymere aus den Monomeren a1), a2) und a3) enthalten im
 allgemeinen 1 bis 15 Mol-%, bevorzugt 1 bis 10 Mol-%, des Monomers a2).

45 **[0024]** Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere können als einpolymerisiertes Monomer a3) eine monoethy-
 lenisch ungesättigte Dicarbonsäure, vorzugsweise eine C₄-C₈-Dicarbonsäure enthalten. Selbstverständlich kann an-
 stelle der freien Säure auch ihr Anhydrid und/oder eines ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ein Alkalimetallsalz,
 wie Kalium- und vor allem Natriumsalz, oder Ammoniumsalz zum Einsatz kommen.

[0025] Als Beispiele für geeignete Monomere a3) seien im Einzelnen genannt: Maleinsäure, Fumarsäure, Methylen-
 malonsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Säuren zum Einsatz
 50 kommen.

[0026] Besonders bevorzugtes Monomer a3) ist Maleinsäure.

[0027] Wenn das Monomer a3) in den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten ist, liegt sein Gehalt in
 der Regel bei 1 bis 30 Mol-%, vorzugsweise bei 5 bis 30 Mol-%.

55 **[0028]** Bevorzugt sind die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere nur aus den Monomeren a1) und a2) oder aus
 den Monomeren a1), a2) und a3) aufgebaut.

[0029] Sie können jedoch auch ein weiteres, von den Monomeren a1) bis a3) verschiedenes, jedoch mit diesen
 Monomeren copolymerisierbares monoethylenisch ungesättigtes Monomer a4) enthalten.

[0030] Beispiele für geeignete Monomere a4) sind:

EP 1 924 676 B1

- Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren, insbesondere (Meth)acrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxypropyl-, n-Butyl-, isoButyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, iso-Bornyl-, Cetyl-, Palmityl- und Stearyl-(meth)acrylat;
- 5 - (Meth)acrylamide, wie (Meth)acrylamid, N-(C₁-C₁₂-Alkyl)- und N,N-Di(C₁-C₄-alkyl)-(meth)acrylamide, wie N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-tert.-Butyl-, N-tert.-Octyl- und N-Undecyl(meth)acrylamid;
- Vinylester von C₂-C₃₀-, insbesondere C₂-C₁₄-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinylaurat;
- 10 - N-Vinylamide und N-Vinylactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam;
- Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure;
- 15 - Vinylaromaten, wie Styrol und substituierte Styrole, z.B. Alkylstyrole, wie Methylstyrol und Ethylstyrol.

[0031] Wenn Monomere a4) in den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren enthalten sind, liegt ihr Gehalt in der Regel bei 1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise bei 1 bis 10 Mol-%. Werden als Monomer a4) hydrophobe Monomere
20 verwendet, so sollte ihr Gehalt so gewählt werden, dass das Copolymer insgesamt seinen hydrophilen Charakter behält.

[0032] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht M_w von 30 000 bis 500 000 g/mol, bevorzugt von 50 000 bis 300 000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie bei Raumtemperatur mit wässrigem Elutionsmittel).

[0033] Ihre K-Werte liegen dementsprechend bei 40 bis 150, vorzugsweise bei 50 bis 125 (gemessen beim pH-Wert
25 7 in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C; nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

[0034] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere können nach den bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren erhalten werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere Lösungs- und Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

[0035] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in
30 alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere in C₁-C₄-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder in Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

[0036] Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

[0037] Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im
35 Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 120°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen und Azoverbindungen. Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzylalkylketone und deren Derivate.

[0038] Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere
40 Wasserstoffperoxid und vor allem Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind.

[0039] Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan.

[0040] Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%,
45 bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomere.

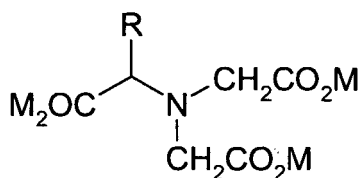
[0041] Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders
bevorzugt bei 80 bis 130°C.

[0042] Die Polymerisation wird vorzugsweise unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, vorgenommen und kann
50 unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, bevorzugt wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

[0043] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere werden üblicherweise in Form einer Polymerlösung erhalten,
die einen Feststoffgehalt von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, aufweist.

[0044] Als Komponente b) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen einen oder mehrere Kom-
plexbildner, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure,
55 Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, S,S-Ethylendiamindibernsteinsäure und Asparaginsäurediessigsäure sowie deren Salzen. Bevorzugte Komplexbildner b) sind Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze.

[0045] Geeignete Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate sind Verbindungen der allgemeinen Formel



(I)

in der

R C₁- bis C₁₂-Alkyl und

M Alkalimetall bedeuten.

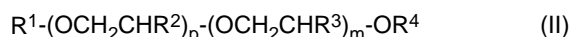
[0046] In den Verbindungen der allgemeinen Formel bedeutet M ein Alkalimetall, bevorzugt Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt Natrium.

[0047] R ist ein C₁₋₁₂-Alkylrest, bevorzugt ein C₁₋₆-Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. Besonders bevorzugt wird als Komponente (a) ein Alkalisalz von Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird das Trinatriumsalz von Methylglycindiessigsäure eingesetzt.

[0048] Die Herstellung derartiger Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate ist bekannt, vgl. EP-A-0 845 456 und die darin zitierte Literatur.

[0049] Als Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen schwach oder niedrig schäumende nicht ionische Tenside. Diese sind im Allgemeinen in Anteilen von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% enthalten.

[0050] Geeignete nichtionische Tenside umfassen die Tenside der allgemeinen Formel (II)



worin R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 24 C-Atomen ist, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1-16 C-Atomen sind, wobei R² ≠ R³ und R⁴ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, p und m unabhängig voneinander 0 bis 300 sind. Bevorzugt ist p = 1-50 und m = 0-30.

[0051] Die Tenside der Formel (II) können sowohl statistische Copolymere als auch BlockCopolymere mit einem oder mehreren Blöcken sein.

[0052] Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid, eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic® (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht über geeignete nichtionische Tenside geben die EP-A 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

[0053] Die Formulierungen können weiterhin anionische, kationische, amphotere oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionischer Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise C₈-C₁₆-Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxymethylammoniumhalogenide oder Imidazoliumsalze mit langkettigem Alkylrest. Geeignete amphotere Tenside sind beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie C₈-C₁₈-Alkylbetaine oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetaine oder Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide.

[0054] Als Komponente d) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren enthalten.

[0055] Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoffbleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natriumpercarbonat.

[0056] Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

[0057] Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydode-

EP 1 924 676 B1

candisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxisophtalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

[0058] Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

5 Kationische Peroxysäuren, die in den Patentanmeldungen US 5,422,028, US 5,294,362 sowie US 5,292,447 beschrieben sind;

Sulfonylperoxysäuren, die in der Patentanmeldung US 5,039,447 beschrieben sind.

[0059] Sauerstoffbleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0060] Chlorhaltige Bleichmittel sowie die Kombination von chlorhaltigen Bleichmitteln mit peroxidhaltigen Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden. Bekannte chlorhaltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorosulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B, N,N'-Dichlorbenzoylharnstoff, p-Toluolsulfondichloroamid oder Trichlorethylamin. Bevorzugte chlorhaltige Bleichmittel sind Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat oder Natriumdichloroisocyanurat.

[0061] Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0062] Weiterhin können in geringen Mengen Bleichmittelstabilisatoren, wie beispielsweise Phosphonate, Borate, Metaborate, Metasilikate oder Magnesiumsalze, zugegeben werden.

[0063] Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen enthalten, beispielsweise Substanzen aus der Klasse der Anhydride, Ester, Imide, acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetracetylenylendiamin (TAED), Tetraacetylmetylendiamin (TAMD), Tetraacetylglukoluril (TA-GU), Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), N-Acylimide, wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, wie beispielsweise n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonate (n- bzw. iso-NOBS), Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) oder Isatosäureanhydrid (ISA). Ebenfalls als Bleichaktivatoren eignen sich Nitrilquats wie beispielsweise N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Salze (MMA-Salze) oder Trimethylammoniumacetonitril-Salze (TMAQ-Salze).

[0064] Bevorzugte Bleichaktivatoren sind aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiaminen, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NOSI und acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA und TMAQ.

[0065] Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

[0066] Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid; acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran; die aus DE-A 196 16 693 und DE-A 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren in EP-A 525 239 beschriebenen Mischungen; acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 sowie WO 95/17 498 bekannt sind.

[0067] Die in DE-A 196 16 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 196 16 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acyllactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

[0068] Bleichaktivatoren werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0069] Als Komponente e) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen weitere Builder enthalten. Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren Hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht.

[0070] Als weitere Builder können verwendet werden:

50 niedermolekulare Carbonsäuren sowie deren Salze wie Alkalicitrate, insbesondere wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat, Alkalisuccinate, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Oxydisuccinat, Alkyl- oder Alkenyldisuccinate, Gluconsäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxysuccinate, Tartratmonosuccinat, Tartratdisuccinat, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat, α -Hydroxypropionsäure;

55 oxiderte Stärken, oxidierte Polysaccharide;

homo- und copolymere Polycarbonsäuren und deren Salze wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere

EP 1 924 676 B1

aus Maleinsäure und Acrylsäure; Pfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren auf Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide oder Polyasparaginsäure; weitere Aminopolycarboxylate und Polyasparaginsäure;

5 Phosphonate wie 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen (1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylen-phosphonsäure, Hexamethyldiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure;

10 Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserunlösliche Builder wie Zeolithe und kristalline Schichtsilikate.

[0071] Als Komponente f) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen ein oder mehrere Enzyme. Dem Reinigungsmittel können zwischen 0 und 8 Gew.-% Enzyme, bezogen auf die gesamte Zubereitung, zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

[0072] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können darüber hinaus als Komponente g) weitere Additive enthalten wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser.

[0073] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen enthalten sein.

[0074] Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus DE-A 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus DE-A 196 20 267 bekannte N-Ahalogverbindungen, die aus DE-A 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in DE-A 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 196 13 103 und WO 95/27 775 bekannt.

[0075] Zweikernige Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

[0076] Als Bleichkatalysatoren eignen sich bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder -salze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt eignen sich die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$.

[0077] Bleichkatalysatoren können in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0025 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt werden.

[0078] Als weitere Bestandteile der Reinigerformulierung können ein oder mehrere Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Ammonium- und Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammonium- und Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und Alkalisilikate, Ammonium- und Alkalimetasilikate, Ammonium- und Alkalidisilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt Ammonium- und Alkalicarbonate und Ammonium- und Alkalidisilikate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsesquicarbonat sowie β - und δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5$ y H_2O eingesetzt werden.

[0079] Als Korrosionsinhibitoren können Silberschutzmittel 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 Alkylaminotriazol. Darüber hinaus verwendet man in Reinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen, eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen

dungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut, insbesondere aus Glas, eingesetzt werden.

[0080] Paraffinöle und Silikonöle können optional als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Entschäumer werden generell in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt. Außerdem können Farbstoffe wie beispielsweise Patentblau, Konservierungsmittel wie beispielsweise Kathon CG, Parfüme und sonstige Duftstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungsformulierung zugesetzt werden.

[0081] Ein geeigneter Füllstoff ist beispielsweise Natriumsulfat.

[0082] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mischpulver oder Mischgranulate zur Verwendung in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung aus

a) 30 bis 95 Gew.-% der Copolymere aus den Komponenten a1), a2) und gegebenenfalls a3) und a4), wie oben definiert,

b) 5 bis 70 Gew.-% Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure und Glycin-N,N-diessigsäure und ihren Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Iminodisuccinat, Hydroxyiminodisuccinat, S,S-Ethylendiamindisuccinat und Asparaginsäurediessigsäure sowie den Salzen der vorgenannten Substanzen, und gegebenenfalls

c) 0 bis 20 Gew.-% eines Polyethylenglykols, eines nichtionischen Tensids oder eines Gemisches davon.

[0083] Als Komponente (c) kann bevorzugt ein Polyethylenglykol, besonders bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 30000 g/mol eingesetzt werden.

[0084] Das als Komponente (c) eingesetzte Polyethylenglykol weist bevorzugt OH-Endgruppen und/oder C₁₋₆-Alkyl-Endgruppen auf. Besonders bevorzugt wird in der erfindungsgemäßen Mischung als Komponente (c) ein Polyethylenglykol eingesetzt, welches OH- und/oder Methylendgruppen aufweist.

[0085] Bevorzugt weist das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 1000 bis 5000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 1200 bis 2000 g/mol auf.

[0086] Als geeignete Verbindungen können als Komponente (c) nichtionische Tenside eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten, primären Alkoholen, alkoxylierten Fettalkoholen, Alkylglykosiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Aminoxiden und Polyhydroxyfettsäureamiden.

[0087] 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 verzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxilate 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 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf ("narrow range ethoxylates", NRE).

[0088] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate erfolgt durch Mischen der Komponenten (a), (b) und (c) als Pulver, Erwärmen der Mischung und Einstellen der Pulvereigenschaften im anschließenden Kühl- und Formgebungsprozess.

[0089] Weiterhin ist es möglich, die Komponenten (a) und (b) mit der bereits aufgeschmolzenen Komponente (c) zu granulieren und anschließend abzukühlen. Die anschließende Erstarrung und Formgebung erfolgt entsprechend der bekannten Verfahren der Schmelzkonfektionierung, beispielsweise durch Prillen oder auf Kühlbändern mit bei Bedarf nachgeschalteten Schritten zur Einstellung der Pulvereigenschaften, wie Mahlung und Siebung.

[0090] Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate können auch hergestellt werden durch Lösen der Komponenten (a), (b) und (c) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann. Dabei können die Komponenten (a) bis (c) getrennt gelöst werden, wobei die Lösungen nachfolgend vermischt werden, oder ein Pulvergemisch der Komponenten kann in Wasser gelöst werden. Als Lösungsmittel können alle eingesetzt werden, die die Komponenten (a), (b) und (c) lösen können. Bevorzugt werden beispielsweise Alkohole und/oder Wasser, besonders bevorzugt Wasser eingesetzt.

EP 1 924 676 B1

[0091] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

5 Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel V1 bis V3

[0092] Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Kombinationen aus Copolymeren und Komplexbildnern wurden folgende Formulierungen eingesetzt (Tabelle 1):

10

Tabelle 1:

	Formulierung
Inhaltsstoffe	[Gew.-%]
Methylglycindiessigsäure-Na-Salz	22,2
15 Natriumcitrat • 2 H ₂ O	11,1
Natriumcarbonat	35,6
Natriumhydrogencarbonat	
20 Natriumdisilikat (x Na ₂ O • y SiO ₂ ; x/y = 2,65; 80%ig)	5,6
Natriumpercarbonat (Na ₂ CO ₃ • 1,5 H ₂ O ₂)	11,1
Tetraacetyldiamin (TAED)	3,3
schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten	5,6
25 Copolymer	5,6

15

20

25

[0093] Die Prüfung erfolgte unter den nachstehenden Prüfbedingungen:

30

Geschirrspüler: Miele G 686 SC
Spülgänge: 2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)
Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Fassformglasbecher (Matador von Ruhr Kristall), Kunststoffeller (SAN-Teller von Kayser); Ballastgeschirr: 6 Desserteller schwarz
Klarspültemperatur: 65°C
35 Wasserhärte: 25 °dH (entsprechend 445 mg CaCO₃/kg)

35

[0094] Bei einem Teil der Versuche wurden jeweils 50 g IKW-Ballastschmutz, entsprechend SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 14/98, S. 1029, zu Beginn des Versuches in die Spülmaschine gegeben.

40

[0095] Folgende Polymere wurden eingesetzt:

Polymer 1: Copolymer aus Acrylsäure, Maleinsäure und Allylalkohol, ethoxyliert mit 16,6 mol EO/mol Allylalkohol im Molverhältnis 82,5 : 15 : 2,5, K-Wert = 74,5, gemessen bei pH 7 in 1 gew.-%iger Lösung bei 25 °C,

45

Polymer 2: Copolymer aus Acrylsäure und Glycerinmonoallylether, ethoxyliert mit 20 mol EO/mol Glycerinmonoallylether im Molverhältnis 97,7 : 2,3, K-Wert = 61,7, gemessen bei pH 7 in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C,

Polymer 3: Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht Mw von 8000 g/mol,

50

Polymer 4: Copolymer aus Acrylsäure und Allylalkohol, ethoxyliert mit 16,6 mol EO/mol Allylalkohol, im Molverhältnis 99,2 : 0,8, K-Wert = 34,3, gemessen bei pH 7 in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C mit einem Molekulargewicht Mw von 12500 g/mol

55

[0096] In Tabelle 2 sind die Prüfbedingungen der Beispiele 1 bis 3 sowie der Vergleichsbeispiele V1 bis V3 aufgeführt:

EP 1 924 676 B1

Tabelle 2:

Beispiel	Schmutz	Polymer
1	Ja	Polymer 1
2	Ja	Polymer 2
V1	Ja	Polymer 3
3	Nein	Polymer 1
V2	Nein	Polymer 3
V3	Nein	Polymer 4

[0097] Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht). Die Höchstnote 10 entspricht dabei belags- und tropfenfreien Oberflächen, ab Noten < 3 sind Beläge und Tropfen schon bei normaler Raumbelichtung erkennbar, werden also als störend wahrgenommen.

[0098] Die Ergebnisse der Spülversuche sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

Beispiel	Bewertung (Note)		
	Belag auf Messer	Belag auf Gläsern	Belag auf Kunststoff
1	6,0	7,5	1,4
2	5,8	7,0	1,4
V1	5,6	6,7	1,4
3	4,4	4,4	1,7
V2	3,5	3,4	1,7
V3	4,1	3,8	1,7

[0099] Die Versuche zeigen, dass durch die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Kombination mit ausgewählten Komplexbildnern die Belagsbildung insbesondere auf Glas und Edelstahl deutlich vermindert werden kann.

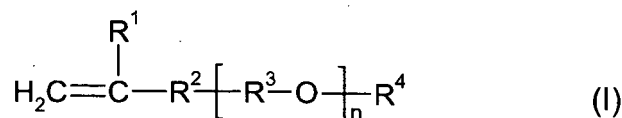
Patentansprüche

1. Phosphatfreie Reinigungsformulierung für die maschinelle Geschirrrreinigung enthaltend als Komponenten:

a) 1 bis 20 Gew.-% Copolymere aus

a1) 50 bis 99,5 Mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure und/oder eines Salzes davon,

a2) 0,5 bis 20 Mol-% eines alkoxylierten monoethylenisch ungesättigten Monomers der Formel (I)



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

EP 1 924 676 B1

R² -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵-, -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- oder -CONH-;

R³ gleiche oder verschiedene C₂-C₄-Alkylreste, die blockweise oder statistisch angeordnet sein können, wobei der Anteil an Ethylenresten mindestens 50 Mol-% beträgt;

R⁴ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -SO₃M oder -PO₃M₂;

R⁵ Wasserstoff oder -CH₂-CR¹=CH₂;

R⁶ -O-[R³-O]_n-R⁴, wobei die Reste -[R³-O]_n- von den weiteren in Formel I enthaltenen Resten -[R³-O]_n- verschieden sein können;

R⁷ Wasserstoff oder Ethyl;

M Alkalimetall oder Wasserstoff;

n 4 bis 250;

x 0 oder 1,

a3) 0 bis 50 Mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, eines Anhydrids und/oder eines Salzes davon,

a4) 0 bis 20 Mol-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomers,

wobei das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht M_w von 30 000 bis 500 000 g/mol und einen K-Wert von 40 bis 150, gemessen beim pH-Wert 7 in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C, aufweist,

b) 1 bis 50 Gew.-% Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylen-diamintriessigsäure und Glycin-N,N-diessigsäure und ihren Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Iminodisuccinat, Hydroxyiminodisuccinat, S,S-Ethylen-diamindisuccinat und Asparaginsäurediessigsäure sowie die Salze der vorgenannten Substanzen,

c) 1 bis 15 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,

d) 0,1 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,

e) 0 bis 60 Gew.-% weitere Builder,

f) 0 bis 8 Gew.-% Enzyme,

g) 0 bis 50 Gew.-% ein oder mehrere weitere Zusatzstoffe wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

2. Phosphatfreie Reinigungsformulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner b) Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze ist.

3. Mischpulver oder Mischgranulate zur Verwendung in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung aus

a) 30 bis 95 Gew.-% der Copolymere nach Anspruch 1 aus den Komponenten a1), a2) und gegebenenfalls a3) und a4),

b) 5 bis 70 Gew.-% Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure und Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, S,S-Ethylen-diamindibernsteinsäure und Asparaginsäurediessigsäure sowie den Salzen der vorgenannten Säuren,

c) 0 bis 20 Gew.-% eines Polyethylenglykols, eines nichtionischen Tensids oder eines Gemisches davon.

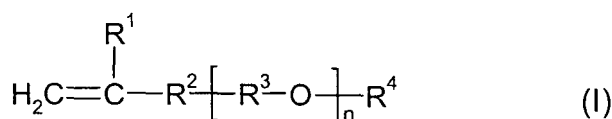
4. Verwendung einer Kombination von Copolymeren nach Anspruch 1 aus den Komponenten a1), a2) und gegebenenfalls a3) und a4) und Komplexbildnern b), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitriloessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure und Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, S,S-Ethylen-diamindibernsteinsäure und Asparaginsäurediessigsäure sowie den Salzen der vorgenannten Säuren, als belagsinhibierender Zusatz in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

Claims

1. A phosphate-free detergent formulation for machine dishwashing comprising, as components:

a) from 1 to 20% by weight of copolymers of

- a1) from 50 to 99.5 mol% of a monoethylenically unsaturated monocarboxylic acid and/or of a salt thereof,
 a2) from 0.5 to 20 mol% of an alkoxyated, monoethylenically unsaturated monomer of the formula (I)



in which the variables are each defined as follows:

R¹ is hydrogen or methyl;

R² is $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{NR}^5-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CR}^6\text{R}^7-\text{CH}_2-\text{O}-$ or $-\text{CONH}-$;

R³ are identical or different C₂-C₄-alkylene radicals which may be arranged in a block-like or random manner, the proportion of ethylene radicals being at least 50 mol%;

R⁴ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, $-\text{SO}_3\text{M}$ or $-\text{PO}_3\text{M}_2$;

R⁵ is hydrogen or $-\text{CH}_2-\text{CR}^1=\text{CH}_2$;

R⁶ is $-\text{O}-[\text{R}^3-\text{O}]_n-\text{R}^4$, where the $-\text{O}-[\text{R}^3-\text{O}]_n-$ radicals may be different from the further $-\text{O}-[\text{R}^3-\text{O}]_n-$ radicals present in formula I;

R⁷ is hydrogen or ethyl;

M is alkali metal or hydrogen;

n is from 4 to 250;

x is 0 or 1,

a3) from 0 to 50 mol% of a monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid, of an anhydride and/or of a salt thereof,

a4) from 0 to 20 mol% of a further copolymerizable, monoethylenically unsaturated monomer,

where the copolymer has a mean molecular weight M_w of from 30 000 to 500 000 g/mol and a K value of from 40 to 150, measured at pH 7 in 1% by weight aqueous solution at 25°C,

b) from 1 to 50% by weight of complexing agents selected from the group consisting of nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid and glycine-N,N-diacetic acid and their derivatives, glutamic acid N,N-diacetic acid, iminodisuccinate, hydroxyiminodisuccinate, S,S-ethylenediaminedisuccinate and aspartic acid diacetic acid and also the salts of the aforementioned substances,

c) from 1 to 15% by weight of low-foaming nonionic surfactants,

d) from 0.1 to 30% by weight of bleaches and, if appropriate, bleach activators,

e) from 0 to 60% by weight of further builders,

f) from 0 to 8% by weight of enzymes,

g) from 0 to 50% by weight of one or more further additives such as anionic or zwitterionic surfactants, bleach catalysts, alkali carriers, corrosion inhibitors, defoamers, dyes, fragrances, fillers, organic solvents and water,

the sum of components a) to g) adding up to 100% by weight.

2. The phosphate-free detergent formulation according to claim 1, wherein the complexing agent b) is methylglycine-diacetic acid and/or salts thereof.

3. A mixed powder or mixed granule for use in detergent formulations for machine dishwashing, composed of

a) from 30 to 95% by weight of the copolymers according to claim 1 composed of components a1), a2) and, if appropriate, a3) and a4),

b) from 5 to 70% by weight of complexing agents selected from the group consisting of nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and glycine-N,N-diacetic acid derivatives, glutamic acid N,N-diacetic acid, iminodisuccinic acid, hydroxyiminodisuccinic acid, S,S-ethylenediaminedisuccinic acid and aspartic acid diacetic

acid, and also the salts of the aforementioned acids,

c) from 0 to 20% by weight of a polyethylene glycol, of a nonionic surfactant or of a mixture thereof.

4. The use of a combination of copolymers according to claim 1, composed of components a1), a2) and, if appropriate, a3) and a4), and complexing agents b) selected from the group consisting of nitrilotriacetic acid, ethylenediamine-tetraacetic acid and glycine-N,N-diacetic acid derivatives, glutamic acid N,N-diacetic acid, iminodisuccinic acid, hydroxyiminodisuccinic acid, S,S-ethylenediaminedisuccinic acid and aspartic acid diacetic acid, and also the salts of the aforementioned acids as a scale-inhibiting additive in detergent formulations for machine dishwashing.

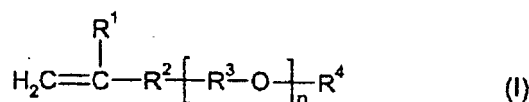
Revendications

1. Formulation de lavage sans phosphates pour le lavage de la vaisselle en machine, contenant en tant que composants :

a) 1 à 20 % en poids de copolymères de

a1) 50 à 99,5 % en moles d'un acide monocarboxylique monoéthyléniquement insaturé et/ou d'un de ses sels,

a2) 0,5 à 20 % en moles d'un monomère alcoxylé monoéthyléniquement insaturé de formule (I)



dans laquelle les variables ont la signification suivants :

R¹ hydrogène ou méthyle ;

R² -(CH₂)_x-O-, -CH₂-NR⁵-, -CH₂-O-CH₂-CR⁶R⁷-CH₂-O- ou -CONH- ;

R³ radicaux alkylène en C₂-C₄ identiques ou différents, qui peuvent être disposés en blocs ou de manière statistique, la proportion de radicaux éthylène étant d'au moins 50 % en moles ;

R⁴ hydrogène, alkyle en C₁-C₄, -SO₃M ou -PO₃M₂ ;

R⁵ hydrogène ou -CH₂-CR¹=CH₂ ;

R⁶ -O-[R³-O]_n-R⁴, les radicaux -[R³-O]_n- des autres radicaux -[R³-O]_n- contenus dans la formule I pouvant être différents ;

R⁷ hydrogène ou éthyle ;

M métal alcalin ou hydrogène ;

n 4 à 250 ;

x 0 ou 1,

a3) 0 à 50 % en moles d'un acide dicarboxylique monoéthyléniquement insaturé, un de ses anhydrides et/ou un de ses sels,

a4) 0 à 20 % en moles d'un monomère copolymérisable monoéthyléniquement insaturé supplémentaire,

le copolymère présentant un poids moléculaire moyen M_w de 30 000 à 500 000 g/mol et une valeur K de 40 à 150, mesurée à une valeur de pH de 7 dans une solution aqueuse à 1 % en poids à 25 °C,

b) 1 à 50 % en poids d'agents complexants, choisis dans le groupe constitué de l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylène diamine tétraacétique, l'acide diéthylène triamine pentaacétique, l'acide hydroxyéthyléthylène diamine triacétique et l'acide glycine-N,N-diacétique et ses dérivés, l'acide glutamique-N,N-diacétique, l'iminodisuccinate, l'hydroxyiminodisuccinate, le S,S-éthylène diamine disuccinate et l'acide asparaginique-diacétique, ainsi que les sels des substances susmentionnées,

c) 1 à 15 % en poids de tensioactifs non ioniques faiblement moussants,

d) 0,1 à 30 % en poids d'agents blanchissants et éventuellement d'activateurs de blanchiment,

e) 0 à 60 % en poids d'adjuvants supplémentaires,

EP 1 924 676 B1

f) 0 à 8 % en poids d'enzymes,

g) 0 à 50 % en poids d'un ou de plusieurs additifs supplémentaires tels que des tensioactifs anioniques ou zwitterioniques, des catalyseurs de blanchiment, des porteurs d'alcalis, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimousses, des colorants, des parfums, des charges, des solvants organiques et de l'eau,

5

la somme des composants a) à g) représentant 100 % en poids.

2. Formulation de lavage sans phosphates selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'agent complexant b) est l'acide méthylglycine-diacétique et/ou ses sels.

10

3. Poudres mixtes ou granulats mixtes pour une utilisation dans des formulations de lavage pour le lavage de la vaisselle en machine, à base de

15

a) 30 à 95 % en poids des copolymères selon la revendication 1 contenant les composants a1), a2) et éventuellement a3) et a4),

b) 5 à 70 % en poids d'agents complexants, choisis dans le groupe constitué de l'acide nitrilotriacétique, l'acide éthylène diamine tétraacétique et les dérivés de l'acide glycine-N,N-diacétique, l'acide glutamique-N,N-diacétique, l'acide iminodisuccinique, l'acide hydroxyiminodisuccinique, l'acide S,S-éthylène diamine disuccinique et l'acide asparaginique-diacétique, ainsi que les sels des acides susmentionnés,

20

c) 0 à 20 % en poids d'un polyéthylène glycol, d'un tensioactif non ionique ou d'un de leurs mélanges.

4. Utilisation d'une combinaison de copolymères selon la revendication 1 contenant les composants a1), a2) et éventuellement a3) et a4) et d'agents complexants b), choisis dans le groupe constitué de l'acide nitriloacétique, l'acide éthylène diamine tétraacétique et les dérivés de l'acide glycine-N,N-diacétique, l'acide glutamique-N,N-diacétique, l'acide iminodisuccinique, l'acide hydroxyiminodisuccinique, l'acide S,S-éthylène diamine disuccinique et l'acide asparaginique-diacétique, ainsi que les sels des acides susmentionnés, en tant qu'additif anti-tartre dans des formulations de lavage pour le lavage de la vaisselle en machine.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 778340 A [0004]
- EP 82564 A [0004]
- EP 0845456 A [0048]
- EP 851023 A [0052] [0053]
- DE 19819187 A [0052] [0053]
- US 5422028 A [0058]
- US 5294362 A [0058]
- US 5292447 A [0058]
- US 5039447 A [0058]
- DE 19616693 A [0066]
- DE 19616767 A [0066]
- EP 525239 A [0066]
- WO 9427970 A [0066]
- WO 9428102 A [0066]
- WO 9428103 A [0066]
- WO 9500626 A [0066]
- WO 9514759 A [0066]
- WO 9517498 A [0066]
- DE 19616769 A [0067]
- DE 19616770 A [0067]
- WO 9514075 A [0067]
- DE 4443177 A [0067]
- EP 446982 A [0073]
- EP 453003 A [0073]
- DE 19529905 A [0074]
- DE 19620267 A [0074]
- DE 19536082 A [0074]
- DE 19605688 A [0074]
- DE 19620411 A [0074]
- DE 4416438 A [0074]
- EP 272030 A [0074]
- EP 693550 A [0074]
- EP 392592 A [0074]
- EP 443651 A [0074]
- EP 458397 A [0074]
- EP 458398 A [0074]
- EP 549271 A [0074]
- EP 549272 A [0074]
- EP 544490 A [0074]
- EP 544519 A [0074]
- DE 19613103 A [0074]
- WO 9527775 A [0074]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **H. FIKENTSCHER.** *Cellulose-Chemie*, 1932, vol. 13, 58-6471-74 [0033]