



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 019 457 A1** 2008.10.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 019 457.0**

(22) Anmeldetag: **25.04.2007**

(43) Offenlegungstag: **30.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 1/722** (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 1/825 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Tropsch, Jürgen, Dr., 67354 Römerberg, DE

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Maschinengeschirrspülmittel mit ausgezeichneter Klarspüleistung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend 0,01-20 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats, 0,01-10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholethoxylats, 0-15 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers, 0-15 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats, 0-8 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats, 1-70 Gew.-% wenigstens eines Phosphats und 0,1-60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Additivs, wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% beträgt, ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen von Gegenständen durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem Mittel und die Verwendung des Mittels zur Erhöhung der Klarspüleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel enthaltend ein Alkoholalkoxylat, ein Alkoholethoxylat, wenigstens ein Polymer und weitere Additive, ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen, sowie die Verwendung des phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmittels zur Erhöhung der Klarspüleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen, insbesondere Geschirr, Gläser, Besteck und Küchenzubehör.

[0002] Derzeit haben 3-in-1-Geschirrspülmittel in Europa einen Marktanteil bei maschinellen Geschirrrreinigen von ca. 60%. Sie vereinen in einem Geschirrspülmittel die drei Funktionen Reinigen, Klarspülen und Ent härten. Maschinengeschirrspülmittel sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt.

[0003] EP 0 877 002 B1 offenbart ein Verfahren zur Kontrolle der Menge an (Poly)phosphaten durch Behandlung von wässrigen Systemen mit wenigstens einem Copolymer enthaltend als Monomere wenigstens eine schwache Säure, wenigstens eine ungesättigte Sulfonsäure, gegebenenfalls wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäure und gegebenenfalls wenigstens ein ungesättigtes Monomer, welches mit den vorher genannten Verbindungen polymerisierbar ist.

[0004] WO 00/50551 offenbart eine Zubereitung zum Geschirrspülen enthaltend einen Builder, eine nicht-ionische, oberflächenaktive Substanz, bleichende Verbindungen und weitere Additive ausgewählt aus Enzymen, Tensiden oder gelatisierenden Verbindungen.

[0005] DE 102 33 834 A1 offenbart Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr enthaltend Gerüststoffe, Polymere und Tenside. Als nicht-ionische Tenside können mit Propylenoxid und Ethylenoxid alkylierte primäre Alkohole, beispielsweise Trimethylolpropan, eingesetzt werden.

[0006] Während die Reinigungsleistung von bekannten 3-in-1-Geschirrspülmitteln hinreichend ist, stellt die Klarspüleistung speziell bei Härtegraden über 14°dH ein ungelöstes Problem dar.

[0007] Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz einer Kombination aus verschiedenen Komponenten, bestehend aus wenigstens einem Alkoholalkoxylat, wenigstens einem kurzkettigen Alkoholethoxylat, wenigstens einem sulfonatgruppenhaltigen Polymer und/oder wenigstens einem hydrophil modifizierten Polycarboxylat und gegebenenfalls einem Polycarboxylat, zusammen mit allgemein üblichen anderen Bestandteilen die Klarspüleistung auch bei deutlich höherer Wasserhärte stark verbessert werden kann.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Klarspüleistung von 3-in-1-Geschirrspülmitteln bei der Geschirrrreinigung zu erhöhen.

[0009] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Klarspüleistung von 3-in-1-Geschirrspülmitteln bei Wasserhärten von über 14°dH zu erhöhen.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend
(A) 0.01–20 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I)



mit

R¹: linearer oder verzweigter C₆-C₂₄-Alkylrest,

R², R³: unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter C₁-C₆-Alkylrest,

R⁴: Wasserstoff, linearer oder verzweigter C₁-C₈-Alkylrest.

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

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

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



mit

R⁵: linearer oder verzweigter C₄-C₈-Alkylrest und

z: mittlerer Wert von 2–10, wobei der Gehalt an Restalkohol R⁵-OH weniger als 1 Gew.-% beträgt,

- (C) 0–15 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers,
- (D) 0–15 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats,
- (E) 0–8 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats,
- (F) 1–70 Gew.-% wenigstens eines Phosphats und
- (G) 0.1–60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Additivs,

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

[0011] Durch die Verwendung von Komponenten, bestehend aus wenigstens einem Alkoholalkoxylat (A), wenigstens einem kurzkettigen Alkoholethoxylat (B), wenigstens einem sulfonatgruppenhaltigen Polymer (C) und/oder einem hydrophil modifizierten Polycarboxylat (D), welche die Entstehung von Calciumphosphatbelägen inhibieren und gegebenenfalls einem Polycarboxylat, das die Entstehung von Calciumcarbonatbelägen inhibiert, in Verbindung mit wenigstens einem Phosphat und wenigstens einem weiteren Additiv kann die Klarspülleistung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auch bei deutlich höherer Wasserhärte stark verbessert werden.

[0012] Die Inhaltsstoffe (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) des phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmittels werden im Folgenden näher erläutert.

Komponente (A)

[0013] Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (A) 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I)



mit

R¹: linearer oder verzweigter C₆-C₂₄-Alkylrest,

R², R³: unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter C₁-C₆-Alkylrest,

R⁴: Wasserstoff, linearer oder verzweigter C₁-C₈-Alkylrest und

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

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

[0014] Der Rest R¹ in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) ist im Allgemeinen ein linearer oder verzweigter C₆- bis C₂₄-Alkylrest, bevorzugt ein linearer oder verzweigter C₈- bis C₁₈-Alkylrest, besonders bevorzugt ein linearer oder verzweigter C₉- bis C₁₅-Alkylrest.

[0015] Die Alkylenoxidblöcke (OCH₂CHR²) und (OCH₂CHR³) stehen für Struktureinheiten, die durch Alkoxylierung der Alkohole R¹-OH mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid, Hexylenoxid, Heptylenoxid, Ocetylenoxid, Nonylenoxid, Decylenoxid und Mischungen davon, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentenoxid und Mischungen davon, erhalten werden. Die Umsetzung mit den unterschiedlichen Alkylenoxiden kann blockweise (nacheinander bzw. abwechselnd) oder gleichzeitig (random- oder Misch-Fahrweise) durchgeführt werden. Somit bedeuten die Reste R² und R³ in der allgemeinen Formel (I) unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest, bevorzugt Wasserstoff oder einen C₁- bis C₃-Alkylrest, d. h. unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl.

[0016] R³ bedeutet in der allgemeinen Formel (I) Wasserstoff, linearer oder verzweigter C₁- bis C₈-Alkylrest, bevorzugt Wasserstoff oder linearer oder verzweigter C₁- bis C₄-Alkylrest, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0017] In der allgemeinen Formel (I) beschreibt x die Anzahl der Einheiten (OCH₂CHR²), und y beschreibt die Anzahl der Einheiten (OCH₂CHR³). In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben x und y unabhängig voneinander einen mittleren Wert von 0.5 bis 80, bevorzugt 0.5 bis 40, besonders bevorzugt 0.5 bis 20. Beschreibt x die Anzahl der in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) vorliegenden Ethylenoxid-Einheiten, so hat x einen mittleren Wert von 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 15. Beschreibt y in dem Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) die Anzahl der Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Pentenoxid-Einheiten, so hat y einen mittleren Wert von 0.5 bis 20, bevorzugt 0.5 bis 10, besonders bevorzugt 0.5 bis 6.

[0018] Die Werte x und y stellen in der allgemeinen Formel (I) mittlere Werte dar, da bei der Alkoxylierung von Alkoholen in der Regel eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten wird. Daher können x und y von ganzzahligen Werten abweichen. Die Verteilung des Alkoxylierungsgrades kann in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden. Da neben Ethylenoxid auch wenigstens ein längerkettiges Alkylenoxid eingesetzt wird, können die unterschiedlichen Alkylenoxid-Struktureinheiten statistisch verteilt sein, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen. Der Mittelwert der Homologenverteilung wird durch die angegebenen Zahlen x und y dargestellt.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform ist in Komponente (A) R¹ ein linearer oder verzweigter C₈-C₁₈-Alkylrest, R² und R³ unabhängig von einander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl und x und y weisen unabhängig von einander einen mittleren Wert von 0,5 bis 20 auf.

[0020] Ganz besonders bevorzugt werden als Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die folgenden eingesetzt:

- C₁₃- bis C₁₅-Oxoalkohol + 10 Einheiten Ethylenoxid + 2 Einheiten Butylenoxid,
- iso-C₁₀-Alkohol + 10 Einheiten Ethylenoxid + 1,5 Einheiten Pentenoxid,
- C₁₀- bis C₁₂-Fettalkohol + 9 Einheiten Ethylenoxid + 5 Einheiten Propylenoxid,
- C₁₃- bis C₁₅-Oxoalkohol + 4,46 Einheiten Ethylenoxid + 0,86 Einheiten Butylenoxid, endgruppenverschlossen mit einer Methylgruppe,
- 2-Propylheptanol + 6 Einheiten Ethylenoxid + 4,5 Einheiten Propylenoxid oder Mischungen davon.

[0021] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen der allgemeinen Formel R¹-OH mit Alkylenoxiden, die die Einheiten (OCH₂CHR²) und (OCH₂CHR³) in der allgemeinen Formel (I) ergeben, erhalten. Dabei kann sich, wenn der Rest R⁴ nicht Wasserstoff ist, an die Alkoxylierung eine Veretherung, z. B. mit Dimethylsulfat, anschließen.

[0022] Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere die Homologenverteilung der Alkylenoxide.

[0023] Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von BF₃ × H₃PO₄, BF₃ × Dietherat, BF₃, SbCl₅, SnCl₄ × 2H₂O, Hydrotalcit. Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid(DMC)-Verbindungen.

[0024] Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxyat kann durch einen 2-Stufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxyate aus beispielsweise Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) ist möglich, wobei sich an den Alkoholrest zunächst ein Propylenoxid-Block und anschließend ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Auch statistische(random)-Verteilungen sind möglich. Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.

[0025] Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkohols R¹-OH, zugesetzt werden (vergleiche G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66 (1966), S. 180).

[0026] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Brönsted-Säuren eignen sich auch Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid oder BF₃ (vergleiche P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

[0027] Die Alkoxylierung kann auch durch Doppelmetallcyanid-Katalysatoren nach dem Fachmann bekannten Methoden durchgeführt werden. Als Doppelmetallcyanid-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden. Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in WO 99/16775 und in DE-A-10117273 beschrieben.

[0028] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß durchgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide werden der Mischung aus erfindungsgemäßigem Alkohol oder -gemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann

das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60% eines Inertgases verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition oder Zersetzung des Alkylenoxids gegeben. Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

Komponente (B)

[0029] Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (B) 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% eines Alkoholethoxylates der allgemeinen Formel (II)



mit

R^5 : linearer oder verzweigter C_2 - C_{10} -Alkylrest und

z : mittlerer Wert von 2–10,

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

[0030] In dem Alkoholethoxylat der allgemeinen Formel (II) bedeutet R^5 linearer oder verzweigter C_2 - C_{10} -Alkylrest, bevorzugt C_4 - C_8 -Alkylrest.

[0031] In der allgemeinen Formel (II) bedeutet z mittlerer Wert von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6. Bezüglich des mittleren Werts von z gilt das bereits zu x und y in Komponente (A) Gesagte.

[0032] Bei der Komponente (B) handelt es sich um einen linearen oder verzweigten C_4 - C_8 -Alkohol, der mit 2 bis 10 Einheiten Ethylenoxid alkoxyliert worden ist. Die Herstellung des Alkoholethoxylats der allgemeinen Formel (II) kann gemäß der Herstellung des Alkoholalkoxylats der allgemeinen Formel (I) erfolgen, wobei zu beachten ist, dass als Alkylenoxid ausschließlich Ethylenoxid eingesetzt wird. Auch bezüglich der Katalyse gilt das für das Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (I) Gesagte.

[0033] Zur Herstellung der Alkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) können auch Alkylglykolalkoxylate oder -diglykolalkoxylate eingesetzt werden, die erhältlich sind durch Alkoxylierung von entsprechenden C_4 - C_8 -Alkylglykolen oder -diglykolen mit Ethylenoxid, vorzugsweise bis zu einem mittleren Alkoxylierungsgrad, der den zuvor genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entspricht.

[0034] Die Herstellung erfolgt hierbei ausgehend von den entsprechenden alkoholfreien, vorzugsweise reinen Alkylglykolen und Alkyldiglykolen und nicht, wie vorstehend beschrieben, ausgehend von Alkoholen, durch Alkoxylierung. Daher enthalten die Produktgemische auch keine verbleibenden Alkohole, sondern höchstens Alkylglykole. Es ergibt sich eine für Alkylglykole spezifische Verteilung des Alkoxylierungsgrades. Durch dieses Herstellungsverfahren gelingt es, dass die Alkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) einen Gehalt an Restalkohol R^5 -OH von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0.2 Gew.-% aufweisen.

[0035] Werden die Alkoholethoxylate der allgemeinen Formel (II) durch Ethoxylierung der entsprechenden Alkohole R^5 -OH hergestellt, so kann der nach der Ethoxylierung im Gemisch vorliegende Restalkohol R^5 -OH durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise Destillation, entfernt werden.

[0036] Gerade durch die Gegenwart der Komponente (B) in dem erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel wird die Klarspüleistung bei erhöhter Wasserhärte oberhalb von 14°dH deutlich erhöht.

Komponente (C)

[0037] Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (C) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines sulfonatgruppenhaltigen Polymers/Copolymers. Dieses wenigstens eine sulfonatgruppenhaltige Polymer/Copolymer verhindert die Ent-

stehung von Belägen, die aus Calciumphosphat bestehen.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel wenigstens ein Copolymer C, umfassend die folgenden Monomere

- (I) 50–98 Gew.-% von einer mehreren schwachen Säuren,
- (II) 2–50 Gew.-% von einem oder mehreren ungesättigten Sulfonsäuremonomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Acrylamidomethyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylsäureamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethylacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid, und wasserlösliche Salze davon,
- (III) 0–30 Gew.-% von einer oder mehreren monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0–30 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind,

wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

[0039] Das Copolymer C umfasst in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die folgenden Monomere in polymerisierter Form:

- (I) 50–98 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren,
- (II) 2–50 Gew.-% von einer oder mehreren ungesättigten Sulfonsäuren,
- (III) 0–30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C₄ bis C₈-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0–30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

[0040] Das Copolymer C umfasst in einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform polymerisierte Einheiten der folgenden Einheiten:

- (I) 50–90 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren,
- (II) 10–50 Gew.-% von ungesättigter Sulfonsäure,
- (III) 0–30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0–30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

[0041] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer (C) polymerisierte Einheiten der folgenden Monomere:

- (I) 60–90 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren,
- (II) 10–40 Gew.-% der ungesättigten Sulfonsäure,
- (III) 0–30 Gew.-% von einer oder mehreren monethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäuren und
- (IV) 0–30 Gew.-% von einem oder mehreren monethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

[0042] Ein Copolymer C mit besonders guten Eigenschaften für den Einsatz in den Geschirrspülmitteln umfasst polymerisierte Einheiten der folgenden Monomere:

- (I) 77 Gew.-% von einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren,
- (II) 23 Gew.-% der ungesättigten Sulfonsäure,

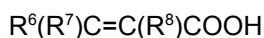
wobei die ungesättigte C₃-C₆-Monocarbonsäure vorzugsweise (Meth)Acrylsäure ist.

[0043] Die monoethylenisch ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäure ist vorzugsweise Maleinsäure und das monoethylenisch ungesättigte Monomer, das mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist, ist vorzugsweise ausgewählt aus einem oder mehreren von C₁-C₄-Alkylestern, von (Meth)Acrylsäure, C₁-C₄-Hydroxyalkylestern von (Meth)Acrylsäure, Acrylamid, Alkyl-substituiertem Acrylamid, N,N-Dialkyl-substituiertem Acrylamiden, sulfonierten Alkylacrylamiden, Vinylphosphonsäuren, Vinylacetat, Allylalkoholen, sulfonierten Allylalkoholen, Styrol und ähnlichen Monomeren, Acrylonitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyridin.

[0044] Weitere als Komponente C geeignete sulfongruppenhaltige Copolymer sind Copolymere aus

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

[0045] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren i) der Formel (III) als Monomer bevorzugt,

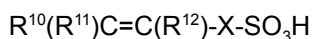


(III), $R^6(R^7)C=C(R^8)COOH$ (III),

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

[0046] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel (III) beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^6 = R^7 = R^8 = H$), Methacrylsäure ($R^6 = R^7 = H$, $R^8 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^6 = COOH$, $R^7 = R^8 = H$) bevorzugt.

[0047] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel (IV) bevorzugt,



(IV), $R^{10}(R^{11})C=C(R^{12})-X-SO_3H$ (IV),

in der R^{10} bis R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^9$ steht, wobei R^9 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CN(CH_2CH_3)-$.

[0048] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IVa, IVb und/oder IVc,



in denen R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0049] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$ in Formel IVa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$ in Formel IVa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IVa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IVb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel IVb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in

Formel IVa), Methallylsulfonsäure ($X = \text{CH}_2$ in Formel IIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ in Formel IVa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ in Formel IVb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ($X = \text{CH}_2$ in Formel IVb), Styrolsulfonsäure ($X = \text{C}_6\text{H}_4$ in Formel IVa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IVa), 3-Sulfopropylacrylat ($X = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in Formel IVa), 3-Sulfopropylmethacrylat ($X = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in Formel IVb), Sulfomethacrylamid ($X = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ in Formel IVb), Sulfomethylmethacrylamid ($X = -\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-$ in Formel IVb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0050] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Bevorzugt wird eingesetzt ein nichtionisches Monomer der Formel V



in der R^{13} Wasserstoff oder Methyl, R^{14} eine chemische Bindung oder einen geradkettigen oder verzweigten C_1-C_6 -Alkylrest, R^{15} für jeweils gleich oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkylreste und o für eine natürlich Zahl von 3 bis 50 stehen, statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthält.

[0051] Vorzugsweise beträgt der Gehalt der vorstehend genannten Sulfonsäuregruppenhaltigen Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0052] Die in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln gegebenenfalls enthaltenen vorstehend beschriebenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können.

[0053] In den Copolymeren C können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d. h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende erfindungsgemäße Mittel, wobei die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder voll-neutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0054] Die Monomerenverteilung in den Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0055] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0056] Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln enthaltenen vorstehend beschriebenen Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Verwendungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform können In dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Copolymere als Komponente C eingesetzt werden, die

- a) 30 bis 95 Mol.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure,
- b) 3 bis 35 Mol.-% mindestens eines sulfonsäuregruppenhaltigen Monomers der Formel III
- c) 2 bis 35 Mol.-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel V



in der R^{13} Wasserstoff oder Methyl, R^{14} eine chemische Bindung oder einen geradkettigen oder verzweigten C_1-C_6 -Alkylrest, R^{15} für jeweils gleich oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkylreste und o für eine natürlich Zahl von 3 bis 50 stehen, statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthält.

[0058] Bevorzugt beträgt der Anteil a) an einpolymerisierter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes dieser Säuren 50 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 55 bis 85 Mol-% und besonders bevorzugt 60 bis 90 Mol-%. Der Anteil b) an einpolymerisierten Sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren der Formel (IV) liegt vorzugsweise bei 4 bis 30 Mol-%, vorzugsweise bei 5 bis 25 Mol-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Mol-%. Der Anteil c) an Monomereinheiten der Formel (V) liegt vorzugsweise bei 3 bis 30 Mol-%, besonders bevorzugt bei 4 bis 25 Mol-% und insbesondere bei 5 bis 20 Mol-%. Alle vorstehend genannten Mol-%-Angaben beziehen sich dabei auf das in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Polymer.

[0059] Der K-Wert der Copolymere liegt vorzugsweise bei 15 bis 35, insbesondere bei 20 bis 32, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C).

Komponente (D)

[0060] Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente D 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines hydrophil modifizierten Polycarboxylats, welches die Entstehung von Belägen, die aus Calciumphosphat bestehen, inhibiert.

[0061] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als hydrophil modifizierte Polycarboxylate Alkylenoxideinheiten enthaltende Copolymere eingesetzt, aufgebaut aus

- (1) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
- (2) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und
- (3) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel VI



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^{16} Wasserstoff oder Methyl;

R^{17} eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;

R^{18} gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylreste;

R^{19} unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;

s 3 bis 50,

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

[0062] Diese Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymere enthalten als einpolymerisierte Komponenten (1) und (2) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

[0063] Der Anteil Acrylsäure (1) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

[0064] Methacrylsäure (2) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

[0065] Die Copolymere enthalten als Komponente (3) nichtionische Monomere der Formel VI



mit

R^{16} Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;

R^{17} unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl oder bevorzugt eine chemische Bindung;

R^{18} gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylreste, vor allem C_2 - C_3 -Alkylreste, insbesondere Ethylen;

R^{19} unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_2 -Alkyl;

s 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

[0066] Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere der Formel (VI) sind genannt: Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethyleno-

xid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

[0067] Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylendioxeinheiten.

[0068] Der Anteil der nichtionischen Monomere (3) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren D beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem 5 bis 10 mol-%.

[0069] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M_w von 3000 bis 50000 g/mol, bevorzugt von 10000 bis 30000 g/mol und besonders bevorzugt von 15000 bis 25000 g/mol.

[0070] Der K-Wert der Copolymere D liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25 DEG C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58–64 und 71–74 (1932)).

[0071] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere C und D können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen dem Fachmann bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

[0072] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

[0073] Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

[0074] Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid.

[0075] Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen sind phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypophosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfid, Natriumsulfid und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

[0076] Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoinether, Benzylalkylketone und deren Derivate.

[0077] Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfid, als Redoxinitiatorsystem zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymere erhalten, die als Endgruppen $-SO_3^-Na^+$ und/oder $-SO_4^-Na^+$ enthalten und sich durch besondere Reinigungskraft und belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

[0078] Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden, z. B. Hypophosphite/Phosphinate.

[0079] Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen

abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

[0080] Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z. B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere.

[0081] Die Temperatur bei der Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Polymeren liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

[0082] Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

[0083] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D können die Monomere (1), (2) und (3) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (3) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Überschuss Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem Acrylsäure, ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.

[0084] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere D können auch durch polymeranaloge Reaktion, z. B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

[0085] Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carboxysäuregruppenhaltigen Copolymere anfallenden wässrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert oder teilneutralisiert, d. h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4–8, vorzugsweise 4,5–7,5, eingestellt, werden.

[0086] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere C und D eignen sich hervorragend als Zusatz zu maschinellen Geschirrspülmitteln. Sie zeichnen sich dabei vor allem durch ihre belagsinhibierende Wirkung sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Belägen aus. Insbesondere seien Beläge, die durch die übrigen Bestandteile der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat, Calcium- und Magnesiumphosphonat, Calcium- und Magnesiumumcarbonat und Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt.

[0087] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere erhöhen dadurch auch die Reinigungskraft des Geschirrspülmittels. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Abfließen des Wassers vom Spülgut, so dass der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann.

[0088] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere C und D können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wässrigen Lösungen als auch in getrockneter, z. B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form zum Einsatz kommen.

Komponente (E)

[0089] Als Komponente E liegen 0 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 6 Gew.-% wenigstens eines Polycarboxylats in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel vor. Geeignet sind Homo- und Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein geeignetes Polymer ist insbesondere Polyacrylsäure, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweist. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit kann aus dieser Gruppe die kurzkettige Polyacrylsäure, die Mol-

massen von 2000 bis 10000 g/mol, insbesondere 3000 bis 5000 g/mol, aufweist, bevorzugt sein. Geeignet sind weiterhin co-polymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 30 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 70 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im Allgemeinen 1000 bis 150000 g/mol, vorzugsweise 1500 bis 100000 g/mol und insbesondere 2500 bis 80000 g/mol. Das in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegende Polycarboxylat verhindert die Entstehung von Calciumcarbonatbelägen.

Komponente (F)

[0090] Das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (F) 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% wenigstens eines Phosphats.

[0091] Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0092] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall(insbesondere Natrium- und Kalium-)Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ($(\text{HPO}_3)_n$) und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinigen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0093] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°C) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253°C (Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$) und ist leicht löslich in Wasser.

[0094] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°C), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48°C unter Verlust von $5\text{H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35°C unter Verlust von $5\text{H}_2\text{O}$), wird bei 100°C wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

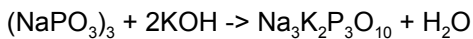
[0095] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340°C und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0096] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988°C , auch 880°C angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94°C unter Wasserverlust). Beide Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $> 200^\circ\text{C}$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Was-

sers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_2P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25°C 10,4 beträgt.

[0097] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0098] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6\text{H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n = 3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60°C ca. 20 g, bei 100°C rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100°C entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0099] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0100] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel als Phosphat Natriumtripolyphosphat eingesetzt

Komponente (G)

[0101] Das phosphathaltige Maschinengeschirrspülmittel enthält als Komponente (G) 0.01 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0.05 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 40 Gew.-% wenigstens ein weiteres Additiv. Geeignete Additive sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Komplexbildnern, Enzymen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffen, Korrosionsinhibitoren, Stabilisierungsmitteln wie Antioxidantien oder UV-Absorber, Füllstoffen, weiteren Tensiden und Polymeren, Stellmitteln und Tablettenbindemittel.

Builder

[0102] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen enthalten Gerüststoffe (Builder). Sie können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten, insbesondere Silikate, Carbonate, Zeolithe, organische Builder und Cobuilder wie Citrate oder Polycarboxylate.

[0103] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl [beta]- als auch [delta]-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0104] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann da-

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

[0105] Der optional einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusts S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel (VII)



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

[0106] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Gerüststoffe weiterhin Carbonate und/oder Hydrogencarbonate enthalten. Unter diesen sind die Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumcarbonat, besonders bevorzugt.

[0107] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0108] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0109] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0110] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0111] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0112] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol.

Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch so genannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0113] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0114] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate.

[0115] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0116] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0117] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Komplexbildner

[0118] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0119] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylenglycindiessigsäure (MGDA) und Glutamindiessigsäure (GLDA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

[0120] Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodi-essigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit teilweise sehr spezifischen Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitä-

ten versehen werden.

[0121] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- ii) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-([beta]-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylenglycindiessigsäure (MGDA) oder Glutamindiessigsäure (GLDA)
- iii) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- iv) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- v) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- vi) Cyclodextrine.

[0122] Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen die Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Enzyme

[0123] Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Enzyme ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs. Ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von $1 \cdot 10^{-6}$ bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0124] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab.

[0125] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OXP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

[0126] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar® ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und

Termamyl® ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar® OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0127] Des Weiteren ist für diesen Zweck die Alpha-Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

[0128] Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase® Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, *Bacillus* sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PI® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0129] Erfindungsgemäße Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (= Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (= Xylanasen), Pullulasen und [beta]-Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase® und Pektinex AR® von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapex® B1 L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene [beta]-Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

[0130] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite® 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0131] Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

[0132] Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

[0133] Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel

eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern 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 Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0134] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist. Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Bleichmittel

[0135] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. 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. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-[alpha]-Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, [epsilon]-Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

[0136] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICH) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Bleichaktivatoren

[0137] Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAND, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0138] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren 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 sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethy-

lenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0139] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit Stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0140] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) eingesetzt.

Farb- und Duftstoffe

[0141] Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0142] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet 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.

[0143] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Korrosionsinhibitoren

[0144] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers 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 Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mangan, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Cobalt und Cer finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0145] Bevorzugte Agenzien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, stammen aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan. Von den genannten Verbindungen sind insbesondere die Oxide besonders bevorzugt.

[0146] Ein bevorzugtes Agens zur Bereitstellung eines Korrosionsschutzes für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist Zink in oxidiert Form, d. h. Zinkverbindungen, in denen Zink kationisch vorliegt. Analog sind auch Magnesiumsalze bevorzugt. Hierbei können sowohl lösliche als auch schlecht oder nicht lösliche Zink- oder Magnesiumverbindungen in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Die betreffenden Säuren stammen dabei vorzugsweise aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren.

[0147] Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in der Polymermatrix enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinensäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatriensäure (Linolensäure).

[0148] Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradekansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

[0149] Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

[0150] Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

[0151] Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

[0152] Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylelessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Apfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

[0153] Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

[0154] Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

[0155] Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

[0156] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt.

[0157] Weiter sind auch Zinkricinoleat, Zinkabetat und Zinkoxalat bevorzugt einsetzbar Zusammenfassend enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe, vorzugsweise ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure.

[0158] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können in sämtlichen aus dem Stand der Technik bekannten Angebotsformen bereitgestellt werden, beispielsweise als Pulver- oder granulatförmige Reiniger, als Extrudate, Pellets, Schuppen oder Tabletten, bevorzugt als Tabletten.

[0159] Eine weitere Möglichkeit der Bereitstellung vorportionierter Mittel stellt die Verpackung in wasserlöslichen Behältnissen dar. Die erfindungsgemäßen Mittel können in wasserlöslichen Verpackungen, beispielsweise Folienbeuteln (so genannten "Pouches"), Tiefziehteilen, Spritzgussteilen, Flaschenblasteilen usw. verpackt sein. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfasst und bevorzugt eine Wandstärke von 10 bis 5000 µm, vorzugsweise von 20 bis 3000 µm, besonders bevorzugt von 25 bis 2000 µm und insbesondere von 100 bis 1500 µm aufweist.

[0160] Besonders bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgussteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfasst, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere wasserlösliches Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalko-

hol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfasst.

[0161] Die vorstehend genannten Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol (Clariant).

[0162] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäße Mittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

[0163] Erfindungsgemäße portionierte Reinigungsmittel, bevorzugt solche, die in transparenten Beuteln verpackt sind, können als weiteren Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Beuteln vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

[0164] Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten.

[0165] Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C_8 - C_{22}) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, so genannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3"-Thiodipropionsäure mit C_{1-8} -Alkanolen, insbesondere C_{10-18} -Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z. B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrilotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen.

[0166] Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2N-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocaninsäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäure-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazon (Uvasorb(R) HEB); Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0167] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d. h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z. B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

[0168] Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4''-Diamino-2,2''-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe.

[0169] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt.

Füllstoffe

[0170] Die Lagerungsdichte des erfindungsgemäßen Mittels kann an die spezifische Verwendung durch Zugabe von Füllstoffen angepasst werden. Geeignete Füllstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Saccharose, Saccharose-Estern, Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Ein bevorzugter Füllstoff ist Natriumsulfat.

[0171] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel 2–10 Gew.-% Komponente (A), 0.1–5 Gew.-% Komponente (B), falls vorhanden, 2–10 Gew.-% Komponente (C), falls vorhanden, 2–10 Gew.-% Komponente (D), falls vorhanden 2 bis 10 Gew.-% eines Polycarboxylats (E), 20 bis 55 Gew.-% Komponente (F) und 1 bis 40 Gew.-% Komponente (G) enthält, wobei die Summen aus den Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% ergibt.

[0172] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Spülen von Oberflächen, bevorzugt von harten Oberflächen, insbesondere von Besteck, Gläsern, Geschirr und Küchenzubehör, durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel.

[0173] Die zu behandelnden Oberflächen sind aus wenigstens einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Keramik, Steingut, Porzellan, Holz, Kunststoff, Glas und einem Metall oder einer Metalllegierung, wie beispielsweise Silber, Metall, Kupfer, Bronze und/oder Messing.

[0174] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels zur Erhöhung der Klarspüleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen.

Beispiele:

[0175] Alle Beispiele werden mit einer Grund-Formulierung folgender Zusammensetzungen durchgeführt:

51 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

24 Gew.-% Natriumcarbonat

6 Gew.-% Natriumdisilikat

15 Gew.-% Natriumpercarbonat

4 Gew.-% Tetraacetylenylendiamin

Erfindungsgemäße Tenside

Beispiel 1: Hexanol + 5EO

[0176] 408 g n-Hexanol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 880 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert. Das nicht umgesetzte n-Hexanol wird abdestilliert.

[0177] Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 72°C, gemessen 1%ig in 5%-iger Kochsalzlösung nach EN 1890, Methode B, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23°C beträgt 52,3 mN/m, gemessen nach DIN 53914. Der Restgehalt an n-Hexanol beträgt 0,1 Gew.-%.

Beispiel 2: C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol + 10EO + 2BO

[0178] 418 g C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 880 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschließend werden 288 g Butylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Butylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

[0179] Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 33°C, gemessen 1%ig in Wasser nach EN 1890, Methode A, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23°C beträgt 30,3 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

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

[0180] 395 g i-C₁₀-Oxoalkohol werden mit 1,8 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 1100 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschließend werden 322 g Pentenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Pentenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

[0181] Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 38°C, gemessen 1%ig in 10%iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23°C beträgt 30,7 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

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

[0182] 344 g C₁₀-C₁₂-Fettalkohol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 580 g Propylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Propylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschließend werden 792 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert.

[0183] Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 70°C, gemessen 1%ig in 10%iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23°C beträgt 29,5 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

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

[0184] 627 g C₁₃-C₁₅-Fettalkohol werden mit 2,1 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 572 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidge menge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschließend werden 180 g Butylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die

gesamte Butylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150°C gehalten.

[0185] Das Produkt wird in einen 5 l-Autoklaven umgefüllt, mit der 5-fachen molaren Menge an 50% wässriger NaOH-Lösung versetzt, auf 35°C erwärmt und bei dieser Temperatur 490 g Dimethylsulfat über 30 Minuten zugetropft und 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf 40°C erwärmt, um nicht umgesetztes Dimethylsulfat zu zerstören (Überprüfung mit dem Preussmann-Test). Anschließend werden 800 ml Wasser zugegeben und auf 95°C für 30 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die organische von der wässrigen Phase getrennt, diese getrocknet und filtriert.

[0186] Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 30°C, gemessen 1%ig in 10%iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23°C beträgt 30,2 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

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

[0187] 316 g 2-Propylheptanol werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 528 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Anschließend werden 522 g Propylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepresst. Nachdem sich die gesamte Propylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 180 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator mit Essigsäure neutralisiert. Das erhaltene Tensid weist einen Trübungspunkt von 44°C, gemessen 1%ig in 10%iger Butyldiglykollösung nach EN 1890, Methode E, auf. Die Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 1 g/l und einer Temperatur von 23° beträgt 29,8 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 7

[0188] In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wird eine Mischung von 612 g destilliertem Wasser und 2.2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren aus 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123.3 g Acrylsäure und 368.5 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung von 18.4 g Natriumperoxodisulfat und 164.6 g destilliertem Wasser, (3) eine Mischung aus 72.0 g Wasser, 49.1 g Methacrylsäure und 166.9 g Methoxypolyethylenglykoi-methacrylat (Mw = 1100) und (4) 46 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge aus einen pH-Wert von 7.2 eingestellt.

[0189] Es wird eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25.7 Gew.-% und einem K-Wert von 27.2 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25°C) erhalten.

[0190] Alle Klarspülversuche werden in einer Geschirrspülmaschine der Fa. Miele (Typ G 670) bei 55°C im Sparprogramm mit synthetischem Ca-Härtewasser von 21°dH durchgeführt. Es wird kein separater Klarspüler zugegeben und die eingebaute Wasserenthärtung (Ionentauscher) nicht mit Regeneriersalz regeneriert. Als Testgeschirr dienen in jedem Reinigungsgang Messer aus Cromargan, schwarze Kunststoffeller Material ASA), Trinkgläser und Deckel von Gefrierdosen (Fa. EMSA) aus Polyethylen.

[0191] Nach Beendigung des Spülzyklusses wird dieses Geschirr visuell abgemustert und nach einer Notenskala von 1 (= starke Rückstände) bis 5 (= keine Rückstände) hinsichtlich Flecken, Streifen und filmartiger Beläge beurteilt.

Beispiel 8: Sulfogruppenhaltiges Polycarboxylat

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

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

Einwaage in g pro Reinigungsgang

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0877002 B1 [\[0003\]](#)
- WO 00/50551 [\[0004\]](#)
- DE 10233834 A1 [\[0005\]](#)
- WO 99/16775 [\[0027\]](#)
- DE 10117273 A [\[0027\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66 (1966), S. 180 [\[0025\]](#)
- P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963) [\[0026\]](#)
- H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58–64 und 71–74 (1932) [\[0070\]](#)
- EN 1890 [\[0177\]](#)
- DIN 53914 [\[0177\]](#)
- EN 1890 [\[0179\]](#)
- DIN 53914 [\[0179\]](#)
- EN 1890 [\[0181\]](#)
- DIN 53914 [\[0181\]](#)
- EN 1890 [\[0183\]](#)
- DIN 53914 [\[0183\]](#)
- EN 1890 [\[0186\]](#)
- DIN 53914 [\[0186\]](#)
- EN 1890 [\[0187\]](#)
- DIN 53914 [\[0187\]](#)

Patentansprüche

1. Phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend

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



mit

R^1 : linearer oder verzweigter C_6 - C_{24} -Alkylrest,

R^2 , R^3 : unabhängig voneinander, voneinander verschieden Wasserstoff, linearer oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkylrest,

R^4 : Wasserstoff, linearer oder verzweigter C_1 - C_8 -Alkylrest.

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

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

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



mit

R^5 : linearer oder verzweigter C_4 - C_8 -Alkylrest und

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

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

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

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

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

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

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

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Komponente (A) R^1 einen linearen oder verzweigten C_8 - C_{18} -Alkylrest, R^2 und R^3 unabhängig von einander Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl bedeuten und x und y unabhängig von einander einen mittleren Wert von 0,5 bis 20 aufweisen.

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

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

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

(III) 0–30 Gew.-% von einer oder mehreren monoethylenisch ungesättigten C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren und

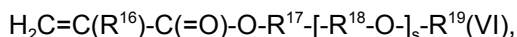
(IV) 0–30 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das/die mit (I), (II) und (III) polymerisierbar ist/sind, wobei die Gesamtheit an Monomeren (I), (II), (III) und (IV) 100 Gew.-% des Copolymers entspricht.

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

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

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

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



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^{16} Wasserstoff oder Methyl,

R^{17} eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen,

R^{18} gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylenreste,

R^{19} unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;

s 3 bis 50,

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

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Buildern, Komplexbildnern, Enzymen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffen, Korrosionsinhibitoren, Stabilisierungsmitteln wie Antioxidantien oder UV-Absorbern, Füllstoffen, weiteren Tensiden und Polymeren, Stellmitteln und Tablettenbindemitteln.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 2–10 Gew.-% Komponente (A), 0.1–5 Gew.-% Komponente (B), falls vorhanden, 2–10 Gew.-% Komponente (C), falls vorhanden, 2–10 Gew.-% Komponente (D), falls vorhanden 2 bis 10 Gew.-% eines Polycarboxylats (E), 20 bis 55 Gew.-% Komponente (F) und 1 bis 40 Gew.-% Komponente (G) enthält, wobei die Summen aus den Komponenten (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) 100 Gew.-% ergibt.

7. Verfahren zum Spülen von Oberflächen von Gegenständen durch Behandlung dieser Oberflächen mit dem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächen aus wenigstens einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Keramik, Steingut, Porzellan, Holz, Kunststoff, Glas, Metall und einer Metalllegierung bestehen.

9. Verwendung des Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Klarspüleistung beim maschinellen Spülen von Gegenständen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen