



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 18 902 T2** 2009.01.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 578 895 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 18 902.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/40558**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 814 873.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/061069**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.07.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/02** (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

436964 P **30.12.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**SONG, Brian Xiaoqing, West Chester, OH 45069,
US; SALEM, Marie Rose, Cincinnati Ohio
45238-5660, US**

(54) Bezeichnung: **SPÜLHILFSMITTEL ENTHALTEND WASSERLÖSLICHES METALLSALZ FÜR DEN GEBRAUCH IN EINER GESCHIRRSPÜLMASCHINE ZUM SCHUTZ VOR METALLKORROSION UND VERHINDERUNG DER ROSTBILDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft den Bereich des Geschirrspülens und insbesondere betrifft sie Maschinengeschirrspülprodukte, Maschinengeschirrspülhilfsmittel und Verfahren, die zum Spülen und Schützen von Metall geeignet sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Metallkorrosion und Rostbildung beim Maschinengeschirrspülen sind ein Problem, das Verbraucher seit langem belastet, die jetzt Klarspülmitel-Produkte verlangen, die bessere Ergebnisse bei der Metallpflege bieten. Die Verwendung von wasserlöslichen Metallsalzen beim Maschinengeschirrspülen zur Verhinderung des Entglasens bzw. der Glaskorrosion ist gut bekannt, die Verwendung von wasserlöslichen Metallsalzen zur Verhinderung der Metallkorrosion und Rostbildung beim Maschinengeschirrspülen ist neu.

[0003] WO 95/21238 beschreibt eine Reinigungsmischung für harte Oberflächen, die ein Antikorrosionssystem, bestehend aus einem Komplex aus wenigstens einer organischen Säure, Phosphonsäure und N-Alkyl-2-pyrrolidon und mit einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 5, umfasst.

[0004] Eines der größten Probleme bei der Verwendung von wasserlöslichen Metallsalzen beim Maschinengeschirrspülen besteht darin, dass dies zum Ausfällen von unlöslichen Materialien auf allen Arten von harten Oberflächen führen kann. Derartiges unlösliches Material ist bei Verbrauchern unerwünscht, da es an harten Metallflächen, wie Teilen aus Edelstahl von Geschirrspülmaschinen, Kochgeräten aus Edelstahl und Geschirr aus Edelstahl, und an anderen harten Oberflächen, wie Gläsern, Keramik und Kunststoffen, anhaften kann. Das unerwünschte Ausfällen kann durch sorgfältiges Einstellen des Gehalts und der Anteile verschiedener Bestandteile der Produktformulierung vermieden werden, dies ist jedoch zeitaufwändig und teuer.

[0005] Es hat sich überraschend herausgestellt, dass eine saure Klarspülmitel-Zusammensetzung, die sowohl ein wasserlösliches Metallsalz als auch ein nichtionisches Tensid enthält, Metallkorrosion und Rostbildung auf harten Metalloberflächen, wie Edelstahl, in Geschirrspülmaschinen während des Betriebs verhindern kann. Es hat sich ebenfalls überraschend herausgestellt, dass der unlösliche Niederschlag auf allen harten Oberflächen durch Zugabe einer Säure, einer organischen oder anorganischen Säure, verhindert werden kann. Somit sorgt die Klarspülmitel-Zusammensetzung für die Pflege harter Metalloberflächen (z. B. die Verhinderung von Metall-

korrosion und Rostbildung) ohne den Nachteil der Bildung unlöslicher Niederschläge auf Essbesteck, Geschirr, Gläsern, Kochgeschirr oder den Teilen der Geschirrspülmaschine selbst.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Es wird eine Klarspülmitel-Zusammensetzung zur Verwendung beim Maschinengeschirrspülen offenbart, die ein wasserlösliches Metallsalz und ein nichtionisches Tensid enthält. In einer nicht einschränkenden Ausführungsform umfasst eine Klarspülmitel-Zusammensetzung zum Reduzieren der Metallkorrosion und Rostbildung: (a) mindestens ein wasserlösliches Metallsalz; (b) ein nichtionisches Tensid; (c) eine Säure; und (d) ein dispergierendes Polymer. Die Klarspülmitel-Zusammensetzung weist bei 10%iger Konzentration, gemessen in einer wässrigen Lösung, einen pH-Wert von weniger als 5 auf. Die Säure ermöglicht ein schnelles Lösen des wasserlöslichen Metallsalzes in der Spülflotte, um so zumindest teilweise die Bildung von unlöslichen Niederschlägen auf harten Oberflächen zu verhindern. In einer weiteren nicht einschränkenden Ausführungsform wird ein Mittel zum Verhindern von Korrosion und Rostbildung auf einer harten Metalloberfläche zur Verwendung beim Maschinengeschirrspülen offenbart, wobei das Mittel den Schritt des Klarspülens gesäubert harter Metalloberflächen mit einer Klarspülmitel-Zusammensetzung wie vorstehend offenbart umfasst. Die Verwendung der automatischen Geschirrspülmitelzusammensetzung in einem Verfahren und einem Set wird hierin ebenfalls offenbart.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Metallkorrosion und Rostbildung auf Metallteilen, Essbesteck und Geschirr, einschließlich von, aber nicht beschränkt auf, den bzw. die Edelstahlteile(n) einer Geschirrspülmaschine, können durch Abgabe eines wasserlöslichen Metallsalzes in Form einer Klarspülmitel-Zusammensetzung während des Maschinengeschirrspülens verhindert werden. Die Verwendung einer Klarspülmitel-Zusammensetzung mit einem wasserlöslichen Metallsalz und einem nichtionischen Tensid kann Metallkorrosion und Rostbildung während des Maschinengeschirrspülens wirksam verhindern.

[0008] Hier wird eine Klarspülmitel-Zusammensetzung offenbart, die ein wasserlösliches Metallsalz zum Gebrauch in einer Geschirrspülmaschine zur Verbesserung des Schutzes vor Metallkorrosion und Rostbildung enthält, ohne dass dies am Ende des Wasch- und/oder Spülgangs zu übermäßiger Ausfällung in die Wasch- und/oder Spülflotte oder auf harte Oberflächen führt. Die Formulierung des wasserlöslichen Metallsalzes mit einer Säure, entweder organisch oder anorganisch, kann die Ausfällung wenig-

tens teilweise reduzieren. Der Klarspülmittel-Zusammensetzung wird eine Säure zugegeben, um das vollständige Lösen des wasserlöslichen Metallsalzes in der Klarspülmittel-Zusammensetzung zu ermöglichen und dadurch die Wahrscheinlichkeit einer Niederschlagsbildung auf harten Oberflächen, wie Geschirr, Essbesteck und Gläsern, während des Wasch- und/oder Spülgangs zu verringert. Die Zugabe eines Duftstoffs zu der Zusammensetzung verbessert das Geruchsprofil des Klarspül-Verbraucherprodukts vor sowie während des Betriebs der Geschirrspülmaschine.

[0009] Zur Bereitstellung des Schutzes vor Metallkorrosion und Rostbildung für Edelstahlartikel, wie Essbesteck, Geschirr und Metallteile im Inneren der Geschirrspülmaschine, werden in der Klarspülmittel-Zusammensetzung wasserlösliche Zinksalze verwendet.

[0010] Die Spülhilfsmittelzusammensetzung kann in jeder beliebigen Form vorliegen, einschließlich einer Flüssigkeit, eines Gels, Feststoffs, Pulvers und Kombinationen davon. Das feste wasserlösliche Metallsalz kann in Form eines Pulvers, Kristalls, Kernteilchens, Aggregats von Kernteilchen, Prills, Agglomerats und Mischungen davon vorliegen. Diese festen Formen können aus Handhabungsgründen während der Verarbeitung und bei Benutzung durch Verbraucher bröckelfest sein.

[0011] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform können weitere wasserlösliche Salze wenigstens eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium, Calcium, Lanthan, Zinn, Gallium, Strontium, Titan und Mischungen davon, in der Klarspülmittel-Zusammensetzung verwendet werden.

[0012] Das wasserlösliche Metallsalz kann direkt als Rohmaterial in der Klarspülmittel-Zusammensetzung verwendet werden oder es kann als eine Zusatzstoffverbindung oder ein Zusatzstoffprodukt bereitgestellt werden, die bzw. das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugegeben werden kann, um die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu bilden.

[0013] Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann zum Beispiel eine beliebige geeignete Menge der wasserlöslichen Metallsalzverbindung und/oder -produkts in die Spülflotte abgeben. Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann beispielsweise 0,01 mM bis 10 mM, ersatzweise 0,02 mM bis 5 mM, ersatzweise 0,05 mM bis 1 mM und ersatzweise 0,05 mM bis 0,5 mM des wasserlöslichen Metallsalzes abgeben.

[0014] Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann derart ausgelegt sein, dass eine beliebige geeignete Menge von Metallionen in einer beliebigen geeigneten

Form in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben wird. Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann beispielsweise derart ausgelegt sein, dass sie von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, ersatzweise von 0,2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, ersatzweise von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ersatzweise von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Metallionen in Form einer Klarspülmittel-Zusammensetzung oder -Produkts mit wasserlöslichem Metallsalz in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgibt.

[0015] Das wasserlösliche Metallsalz kann beispielsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-%, ersatzweise von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, ersatzweise von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und ersatzweise von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein wasserlösliches Metallsalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Klarspülmittel-Zusammensetzung vorhanden sein.

Zinksalz

[0016] Zu geeigneten wasserlöslichen Zinksalzen gehören: Zinkacetat, Zinkbenzoat, Zinkborat, Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkformiat, Zinkgluconat, Zinklactat, Zinklaurat, Zinkmalat, Zinknitrat, Zinkperborat, Zinksulfat, Zinksulfamat, Zinktartrat und Mischungen davon.

[0017] Das wasserlösliche Zinksalz kann auch durch Umsetzen von Zinkoxid und einer Säure in Spülhilfsmittelformulierungen in situ gebildet werden. Eine beliebige organische oder anorganische Säure, die nach dem Vermischen nicht zu einer Ausfällung des Zinksalzes in der Zusammensetzung führt, kann ebenfalls verwendet werden. In einer Ausführungsform kann eine Spülhilfsmittelzusammensetzung ein wasserlösliches Zinksalz umfassen, das durch Mischen von Zinkoxid mit einer Säure in situ hergestellt wird. Zum Beispiel werden bei der Formulierung einer flüssigen Spülhilfsmittelzusammensetzung die Bestandteile vermischt, bis sich das gesamte Pulver aufgelöst hat, um eine klare Lösung zu ergeben. Nach dem in-situ-Neutralisationsverfahren können andere Bestandteile zu der flüssigen Mischung hinzugegeben werden, um eine flüssige Spülhilfsmittelzusammensetzung zu formulieren. In einem anderen Beispiel kann ein Bindemittel oder ein festes Tensid (das z. B. bei 25°C fest ist) verwendet werden, um die feste Spülhilfsmittelzusammensetzung zu formulieren.

[0018] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung derart ausgelegt sein, dass 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Zn^{++} -Ionen in Form einer wasserlöslichen Zinksalzzusammensetzung und/oder -produkts in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden. In

einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein wasserlösliches Zinksalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform wird das wasserlösliche Zinksalz direkt als das Rohmaterial in der Spülhilfsmittelzusammensetzung verwendet und/oder als eine Zusatzstoffverbindung oder ein -produkt bereitgestellt, die oder das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugefügt wird, um die Spülhilfsmittelzusammensetzung zu bilden.

Aluminiumsalz

[0019] Zur Herstellung der Klarspülmittel-Zusammensetzungen kann jedes geeignete wasserlösliche Salz von Aluminium in jeder geeigneten Menge verwendet werden.

[0020] Zu geeigneten wasserlöslichen Aluminiumsalzen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein: Aluminiumacetat, Aluminiumammoniumsulfat, Aluminiumchlorat, Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdifformat, Aluminiumformacetat, Aluminiummonostearat, Aluminiumlactat, Aluminiumnitrat, Aluminiumnatriumsulfat, Aluminiumsulfat, Aluminiumstearat, Aluminiumtartrat, Aluminiumtriformiat und Mischungen davon.

[0021] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung derart ausgelegt sein, dass 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Al^{+++} -Ionen in Form einer wasserlöslichen Aluminiumsalzzusammensetzung und/oder -produkts in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein wasserlösliches Aluminiumsalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform wird das wasserlösliche Aluminiumsalz direkt als das Rohmaterial in der Klarspülmittel-Zusammensetzung verwendet und/oder als eine Zusatzstoffverbindung oder -produkt bereitgestellt, die bzw. das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugefügt wird, um die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu bilden.

Magnesiumsalz

[0022] Zur Herstellung der Klarspülmittel-Zusammensetzung kann jedes geeignete wasserlösliche Salz von Magnesium in jeder geeigneten Menge verwendet werden.

[0023] Zu geeigneten wasserlöslichen Magnesiumsalzen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein: Magnesiumacetat, Magnesiumacetylacetonat, Magnesiumammoniumphosphat, Magnesiumbenzoat, Magnesiumbiphosphat, Magnesiumborat, Magnesiumborcitrat, Magnesiumbromat, Magnesiumbromid,

Magnesiumcalciumchlorid, Magnesiumchlorat, Magnesiumchlorid, Magnesiumcitrat, Magnesiumdichromat, Magnesiumfluorsilicat, Magnesiumformiat, Magnesiumgluconat, Magnesiumglycerophosphat, Magnesiumlaurylsulfat, Magnesiumnitrat, Magnesiumperchlorat, Magnesiumpermanganat, Magnesiumsalicylat, Magnesiumstannat, Magnesiumstannid, Magnesiumsulfat und Mischungen davon.

[0024] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung derart ausgelegt sein, dass 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Mg^{++} -Ionen in Form einer wasserlöslichen Magnesiumsalzzusammensetzung und/oder -produkts in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein wasserlösliches Magnesiumsalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform wird das wasserlösliche Magnesiumsalz direkt als das Rohmaterial in der Klarspülmittel-Zusammensetzung verwendet und/oder als eine Zusatzstoffverbindung oder -produkt bereitgestellt, die bzw. das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugefügt wird, um die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu bilden.

Calciumsalz

[0025] Zur Herstellung der Klarspülmittel-Zusammensetzung kann jedes geeignete wasserlösliche Salz von Calcium in jeder geeigneten Menge verwendet werden.

[0026] Zu geeigneten wasserlöslichen Calciumsalzen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein: Calciumacetat, Calciumacetylsalicylat, Calciumacrylat, Calciumascorbat, Calciumborat, Calciumbromat, Calciumbromid, Calciumchlorat, Calciumchlorid, Calciumcyclamat, Calciumdehydroacetat, Calciumdichromat, Calciumdinatriumedetat, Calciumethylhexoat, Calciumformiat, Calciumgluconat, Calciumiodat, Calciumnitrit, Calciumpantothenat, Calciumperborat, Calciumperchlorat, Calciumpermanganat, Calciumpropionat, Calciumtartrat und Calciumthiocyanat und Mischungen davon.

[0027] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung derart gestaltet sein, dass von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Ca^{++} -Ionen in Form einer wasserlöslichen Calciumsalzzusammensetzung und/oder -produkts in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein wasserlösliches Calciumsalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform wird das wasserlösliche Calciumsalz direkt als das Rohmaterial in der Klarspülmittel-Zusammensetzung ver-

wendet und/oder als eine Zusatzstoffverbindung oder -produkt bereitgestellt, die bzw. das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugefügt wird, um die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu bilden.

Andere wasserlösliche Metallsalze

[0028] Zur Herstellung der Klarspülmittel-Zusammensetzung kann jedes andere geeignete wasserlösliche Metallsalz in jeder geeigneten Menge verwendet werden.

[0029] Zu diesen anderen wasserlöslichen Metallsalzen kann wenigstens ein Salz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthan, Zinn, Gallium, Strontium, Titan und Kombinationen davon, gehören, das in derselben Menge wie vorstehend offenbart in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden und/oder damit formuliert werden.

[0030] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung derart ausgelegt sein, dass 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% dieser anderen Metallionen in Form einer Zusammensetzung oder eines Produkts mit dem anderen wasserlöslichen Metallsalz in die Spülflotte einer Geschirrspülmaschine abgegeben werden. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann jedes beliebige andere wasserlösliche Metallsalz in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform wird jedes beliebige andere wasserlösliche Metallsalz direkt als das Rohmaterial in der Klarspülmittel-Zusammensetzung verwendet und/oder als eine Zusatzstoffverbindung oder -produkt bereitgestellt, die bzw. das zusammen mit anderen Bestandteilen hinzugefügt wird, um die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu bilden.

Säure

[0031] Jede beliebige geeignete organische und/oder anorganische Säure in jeder beliebigen geeigneten Menge kann in den Spülhilfsmittelzusammensetzungen und/oder -produkten verwendet werden. Einige geeignete Säuren schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf: Essigsäure, Asparaginsäure, Benzoessäure, Borsäure, Bromsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Gluconsäure, Glutaminsäure, Salzsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Salpetersäure, Sulfaminsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und Mischungen davon.

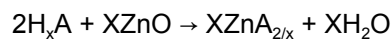
[0032] Bei einer flüssigen Spülhilfsmittelzusammensetzung bewirkt die Zugabe einer Säure zu der Spülhilfsmittelzusammensetzung, dass sich das wasserlösliche Metallsalz mindestens teilweise und ersatzweise vollständig in der Zusammensetzung auflöst. Die Säure unterstützt auch die mindestens teilweise Reduzierung der Ausfällung auf harten Oberflächen

während des Spülzyklus. Die Säure kann auch benötigt werden, um die flüssige Spülhilfsmittelzusammensetzung vor Gebrauch gegen Ausfällung in dem Produkt zu stabilisieren.

[0033] Bei einer festen Spülhilfsmittelzusammensetzung bewirkt die Zugabe einer Säure zu der Spülhilfsmittelzusammensetzung, dass sich das wasserlösliche Metallsalz nach seiner Freisetzung mindestens teilweise und ersatzweise vollständig und schnell in der Wasch- und/oder Spülflotte einer automatischen Geschirrspülmaschine auflöst, um zu verhindern, dass sich unlösliches Material bildet und/oder auf harten Oberflächen wie auf Besteck, Glas, Geschirr und/oder Bestandteilen im Inneren der automatischen Geschirrspülmaschine anlagert.

[0034] Säuren, die zur in-situ-Herstellung von wasserlöslichen Metallsalzen verwendet werden, müssen nichtausfällende Säuren sein. Bestimmte Säuren führen zu keiner Ausfällung des wasserlöslichen Metallsalzes in der Spülhilfsmittelzusammensetzung und/oder dem Spülhilfsmittelprodukt selbst oder in der Spülflotte der automatischen Geschirrspülmaschine während des Spülzyklus. Zum Beispiel sind Salpetersäure, Salzsäure und Mischungen davon in der Regel nichtausfällende Säuren. Umgekehrt sind andere Säuren wie Phosphorsäure, Citronensäure und Mischungen davon ausfällende Säuren, die zu einer Ausfällung eines unlöslichen Metallsalzes in der Spülhilfsmittelzusammensetzung und/oder dem Spülhilfsmittelprodukt selbst führen können. Diese ausfällenden Säuren können bei dem In-situ-Herstellungsverfahren des wasserlöslichen Metallsalzes selbst nicht verwendet werden. Jedoch kann eine geringe Menge einer ausfällenden Säure nach Vollenendung des in-situ-Herstellungsverfahrens von wasserlöslichem Metallsalz hinzugegeben werden.

[0035] Die in dem In-situ-Herstellungsverfahren des wasserlöslichen Metallsalzes benötigte Säuremenge kann zum Beispiel mittels der folgenden Formel stöchiometrisch bestimmt werden:



worin A eine organische und/oder anorganische Säure ist und x eine ganze Zahl ist, die von 1 bis 2 variiert. Geeignete Säuren liegen in Klarspülmittel-Zusammensetzungen und/oder -produkten üblicherweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 25 Gew.-%, ersatzweise von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und ersatzweise von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung vor.

[0036] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann eine Säure, die bei dem In-situ-Herstellungsverfahren des wasserlöslichen Metallsalzes verwendet wird, ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure, Gluconsäu-

re, Glutaminsäure, Salzsäure, Apfelsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Mischungen davon und bezüglich des Gewichts der Mischung verwendet werden.

pH

[0037] Die Spülhilfsmittelzusammensetzung kann innerhalb eines beliebigen geeigneten sauren pH-Bereichs formuliert werden. Der pH wird bei einer 10%igen Konzentration in einer wässrigen Lösung für jede Form der Spülhilfsmittelzusammensetzung gemessen.

[0038] Geeignete pH-Werte liegen im Bereich von 1 bis weniger als 5, ersatzweise von 1 bis 4 und ersatzweise von 1 bis 3. Ein niedriger pH-Bereich reduziert tendenziell die Unvereinbarkeit und negative Interaktion der Spülhilfsmittelzusammensetzung mit existierenden kommerziellen Spülhilfsmittelproduktresten in dem Spülhilfsmittelpenderbehälter der automatischen Geschirrspülmaschine vor Gebrauch.

[0039] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann der pH-Wert der Klarspülmittel-Zusammensetzung im Bereich von 1 bis weniger als 5 liegen.

Nichtionisches Tensid

[0040] Jegliches beliebige geeignete nichtionische Tensid kann in jeder beliebigen geeigneten Menge verwendet werden, um die Spülhilfsmittelzusammensetzung herzustellen. Geeignete nichtionische Tenside schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf schwach schäumende nichtionische Tenside (LFNI). LFNI werden wegen der verbesserten Wasserabscheidungswirkung (insbesondere von Glas), die sie dem Klarspülmittel-Produkt verleihen, meistens in Maschinengeschirrspülzusammensetzungen verwendet. Sie können auch nicht silikonhaltige, phosphathaltige oder nicht phosphathaltige Polymermaterialien umfassen, die nachstehend weiter dargestellt werden und für die Entschäumung von Lebensmittelschmutz beim automatischen Geschirrspülen bekannt sind.

[0041] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann ein LFNI nichtionische alkoxylierte Tenside, insbesondere Ethoxylate, die von primären Alkoholen abgeleitet sind, und Mischungen davon mit komplexeren Tensiden wie den Polyoxypropylen-/Polyoxyethylen-/Polyoxypropylen-Umkehrblockpolymeren einschließen. Geeignete Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindungen, welche den Anforderungen entsprechen, können diejenigen einschließen, die auf Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerol, Trimethylolpropan und Ethylendiamin und Mischungen davon als reaktive Initiator-Wasserstoffverbindung beruhen. Polymerverbindungen, die aus ei-

ner sequenziellen Ethoxylierung und Propoxylierung von Initiatorverbindungen mit einem einzigen reaktiven Wasserstoffatom wie aliphatischen C₁₂₋₁₈-Alkoholen hergestellt werden, stellen im Allgemeinen keine zufrieden stellende Schaumregulierung in Spülhilfsmittelzusammensetzungen bereit. Jedoch sind bestimmte der Blockpolymer-Tensidverbindungen, die als PLURONIC® und TETRONIC® von der BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, USA, bezeichnet werden, in Spülhilfsmittelzusammensetzungen geeignet.

[0042] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann das LFNI von 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines Polyoxypropylen-/Polyoxyethylen-/Polyoxypropylen-Blockpolymergemisches enthalten, das 75 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, eines Umkehrblockcopolymers aus Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, welches 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid enthält; und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, eines Blockcopolymers aus Polyoxyethylen und Polyoxypropylen umfasst, das mit Trimethylolpropan als Initiator gewonnen wird und 99 Mol Propylenoxid und 24 Mol Ethylenoxid pro Mol Trimethylolpropan enthält.

[0043] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung die Verwendung von ethoxyliertem Monohydroxyalkohol oder Alkylphenol enthalten und zusätzliche eine Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymerverbindung enthalten; wobei die Fraktion mit ethoxyliertem Monohydroxyalkohol oder Alkylphenol des LFNI von 20% bis 80%, ersatzweise von 30% bis 70%, des gesamten LFNI umfasst.

[0044] Das LFNI kann wahlweise Propylenoxid in einer Menge von bis zu etwa 15 Gew.-% enthalten. Andere alternative LFNI-Tenside können durch Verfahren hergestellt werden, die in US-Patentschrift 4,223,163, erteilt am 16. September 1980 an Builloy, beschrieben sind.

[0045] Das LFNI kann ein ethoxyliertes Tensid sein, das aus einer Reaktion eines Monohydroxyalkohols oder Alkylphenols, der bzw. das ausschließlich cyclischer Kohlenstoffatome von 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, mit durchschnittlich von 6 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Alkylphenol abgeleitet ist.

[0046] Das LFNI kann aus einem geradkettigen Fettalkohol mit von 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆-C₂₀-Alkohol), ersatzweise einem C₁₈-Alkohol, der mit durchschnittlich von 6 bis 15 Mol, ersatzweise von 7 bis 12 Mol und als Alternative von 7 bis 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol kondensiert ist, abgeleitet sein. Ersatzweise weist das auf diese Weise abgeleitete ethoxylierte nichtionische Tensid eine bezüglich des Durchschnitts enge Ethoxylatverteilung auf.

[0047] Geeignet zum Gebrauch als ein LFNI in den Spülhilfsmittelzusammensetzungen sind diejenigen LFNI mit relativ niedrigen Trübungspunkten und hohem Hydrophil-Lipophil-Gleichgewicht (HLB). Trübungspunkte von 1%igen Lösungen in Wasser liegen für eine optimale Schäumungsregulierung im gesamten Bereich von Wassertemperaturen in der Regel unter 32°C und ersatzweise unter z. B. 0°C.

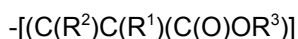
[0048] Ein LFNI kann beispielsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 60 Gew.-%, ersatzweise von 0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-% und ersatzweise von 0,01 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Klarspülmittel-Zusammensetzung vorhanden sein.

[0049] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform umfasst die Klarspülmittel-Zusammensetzung von 0,01 Gew.-% bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung ein schwach schäumendes Tensid mit einem Trübungspunkt von unter 30°C. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann das Tensid ein nichtionisches Tensid mit niedrigem Trübungspunkt sein, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus alkylverkaptem nichtionischen C_{9/11}EO₈-Cyclohexylacetal, C₁₁EO₇-n-Butylacetal, C_{9/11}EO₈-2-Ethylhexylacetal, C₁₁EO₈-Pyranyl, Alkoholalkoxyolat und Mischungen davon.

[0050] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann das LFNI ein C₁₈-Alkoholpolyethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 8 einschließen, das im Handel als SLF18[®] von Olin Corp[™] erhältlich ist. Jedes beliebige biologisch abbaubare LFNI mit den oben beschriebenen Schmelzpunktigenschaften und Mischungen davon.

Dispergierpolymer

[0051] Das Dispergierpolymer ist ein niedermolekulares modifiziertes Polyacrylat-Copolymer. Solche Copolymere enthalten als Monomereinheiten: a) von 90 Gew.-% bis 10 Gew.-%, ersatzweise von 80 Gew.-% bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder deren Salze und b) von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, ersatzweise von 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% ein substituiertes Acrylmonomer oder dessen Salz und weisen die allgemeine Formel auf:



worin die unvollständigen Valenzen innerhalb der eckigen Klammern Wasserstoff sind und mindestens einer der Substituenten R¹, R² oder R³, ersatzweise R¹ oder R², eine 1 bis 4 Kohlenstoffe enthaltende Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist, R¹ oder R² ein Wasserstoff sein kann und R³ ein Wasserstoff oder ein Alkalimetallsalz sein kann. In einer Alternative kann ein substituiertes Acrylmonomer verwendet werden, worin R¹ Methyl ist, R² Wasserstoff ist und R³ Natrium ist. Dispergierpolymere sind in Spülhilfsmittelzusam-

mensetzungen geeignet, da sie eine verbesserte Filmbildungsleistung, eine verbesserte Oberflächenbenetzung und eine verbesserte Teilchensuspension und/oder -dispersion bereitstellen.

[0052] Geeignete Polymere sind in US-Patent Nr. 4,379,080 (Murphy), erteilt am 5. April 1983, beschrieben. Diese Polymere verhindern die Ablagerung von Calciumcarbonat oder Magnesiumsilikat auf Geschirr. Andere geeignete Dispergierpolymere schließen die in US-Patent Nr. 3,308,067, erteilt am 7. März 1967 an Diehl, offenbarten ein. Ungesättigte Monomersäuren, die polymerisiert werden können, um geeignete dispergierende Polymere zu bilden, schließen Acrylsäure, Maleinsäure (oder Maleinsäureanhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure ein. Das Vorhandensein von Monomerabschnitten, die keine Carboxylreste enthalten, wie Methylvinylether, Styrol, Ethylen, usw. kann geeignet sein, mit der Maßgabe, dass solche Abschnitte nicht mehr als etwa 50 Gew.-% des Dispergierpolymers ausmachen.

[0053] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung ein Dispergierpolymer einschließen, das ein oder mehrere Homopolymere, Copolymere, Terpolymere und Mischungen davon umfasst.

[0054] Im Wesentlichen unneutralisierte Formen des Polymers können in den Spülhilfsmittelzusammensetzungen verwendet werden. Das Molekulargewicht des Polymers kann in einem großen Bereich schwanken, beispielsweise von 1000 bis 500.000, ersatzweise von 1000 bis 250.000. Wenn die Klarspülmittel-Zusammensetzung zum Gebrauch in nordamerikanischen Geschirrspülmaschinen gedacht ist, kann es wünschenswert sein, dass das Molekulargewicht des Polymers im Bereich von 1000 bis 5.000 liegt.

[0055] Copolymere von Acrylamid und Acrylat mit einem Molekulargewicht von 3.000 bis 100.000, ersatzweise von 4.000 bis 20.000, und einem Acrylamidgehalt von weniger als 50 Gew.-%, ersatzweise weniger als 20 Gew.-% des Dispergierpolymers können ebenfalls verwendet werden. Ersatzweise kann ein derartiges Dispergierpolymer ein Molekulargewicht von 4.000 bis 20.000 und einen Acrylamidgehalt von 0 Gew.-% bis 15 Gew.-% des Polymers aufweisen.

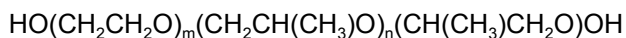
[0056] Das niedermolekulare Polyacrylat-Dispergierpolymer hat ersatzweise ein Molekulargewicht von weniger als 15.000, ersatzweise von 500 bis 10.000, ersatzweise von 1.000 bis 5.000. Ersatzweise kann das Polyacrylat-Copolymer zum diesbezüglichen Gebrauch ein Molekulargewicht von 3500 aufweisen und ist die unneutralisierte Form des Poly-

mers, das etwa 70 Gew.-% Acrylsäure und etwa 30 Gew.-% Methacrylsäure umfasst.

[0057] Andere geeignete modifizierte Polyacrylatcopolymere schließen die niedermolekularen Copolymere der ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die in den US-Patenten 4,530,766 und 5,084,535 offenbart sind, ein.

[0058] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform können die Dispergierpolymere auch Polyacrylate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 und Acrylat/Maleat- oder Acrylat/Fumarat-Copolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2.000 bis 80.000 und einem Verhältnis von Acrylat- zu Maleat- oder Fumaratsegmenten von 30:1 bis 1:2 einschließen. Beispiele solcher Copolymere, die auf einer Mischung ungesättigter Mono- und Dicarboxylatmonomere basieren, sind in der europäischen Patentanmeldung Nr. 66,915, veröffentlicht am 15. Dezember 1982, offenbart.

[0059] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform können die hierin nützlichen Dispergierpolymere die Polyethylenglycole und Polypropylenglycole mit einem Molekulargewicht von 950 bis 30.000 einschließen, die von Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA, erhältlich sind. Solche Verbindungen, zum Beispiel mit einem Schmelzpunkt innerhalb des Bereichs von 30°C bis 100°C, können in Molekulargewichten von 1450, 3400, 4500, 6000, 7400, 9500 und 20.000 erhalten werden. Solche Verbindungen werden durch Polymerisation von Ethylenglycol oder Propylenglycol mit der erforderlichen Molzahl von Ethylen- oder Propylenoxid gebildet, um das gewünschte Molekulargewicht und den gewünschten Schmelzpunkt des jeweiligen und Polypropylenglycols bereitzustellen. Auf das Polyethylen, Polypropylen und die gemischten Glycole wird mithilfe der folgenden Formel Bezug genommen:



wobei m, n und o ganze Zahlen sind, die das vorgenannte Molekulargewicht und die vorgenannten Temperaturanforderungen erfüllen.

[0060] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform können die hierin nützlichen Dispergierpolymere die Cellulosesulfatester wie Celluloseacetatsulfat, Cellulosesulfat, Hydroxyethylcellulosesulfat, Methylcellulosesulfat, Hydroxypropylcellulosesulfat und Mischungen davon einschließen. Natriumcellulosesulfat kann als eine Alternative verwendet werden.

[0061] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann das aus Cellulose abgeleitete Dispergierpolymer eine Carboxymethylcellulose

sein. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann das Dispergierpolymer ein organisches Dispergierpolymer wie Polyaspartat sein.

[0062] Andere geeignete dispergierende Polymere sind die carboxylierten Polysaccharide, besonders Stärken, Cellulosen und Alginate, die in US-Patent Nr. 3,723,322, Diehl, erteilt am 27. März 1973, beschrieben sind; die Dextrinester von Polycarbonsäuren, die in US-Patent Nr. 3,929,107, Thompson, erteilt am 11. November 1975, offenbart sind; die Hydroxyalkylstärkeether, Stärkeester, oxidierten Stärken, Dextrine und Stärkehydrolysate, die in US-Patent Nr. 3,803,285, Jensen, erteilt am 9. Apr. 1974, beschrieben sind; die carboxylierten Stärken, die in US-Patent Nr. 3,629,121, Eldib, erteilt am 21. Dez. 1971, beschrieben sind; und die Dextrinstärken, die in US-Patent Nr. 4,141,841, McDanald, erteilt am 27. Feb. 1979, beschrieben sind.

[0063] Wenn vorhanden, ist ein Dispergierpolymer in der Spülhilfsmittelzusammensetzung mit anderen Bestandteilen kompatibel. Ein Dispergierpolymer kann zum Beispiel in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 25 Gew.-%, ersatzweise von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und ersatzweise von 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% der Klarspülmittel-Zusammensetzung vorhanden sein.

Duftstoff

[0064] Jeder beliebige geeignete Duftstoff in einer beliebigen geeigneten Menge kann zur Herstellung der Spülhilfsmittelzusammensetzung verwendet werden. Duftstoffe sind für verbesserte Geruchsprofile der wasserlöslichen Metallsalz enthaltenden Spülhilfsmittelzusammensetzung sowie während des automatischen Geschirrspülbetriebs nützlich.

[0065] Ein Duftstoff kann zum Beispiel in einer Menge von 0,01% bis 5%, ersatzweise von 0,1% bis 3% und ersatzweise von etwa 0,1% bis etwa 2% einer Duftstoffzusammensetzung vorhanden sein. Geeignete Duftstoffe, die in dieser Spülhilfsmittelzusammensetzung verwendet werden, können als nicht flüchtige/hydrophobe sowie als flüchtige/hydrophobe Duftstoffe klassifiziert werden.

[0066] Die folgenden Entgegenhaltungen offenbaren eine große Vielfalt an Duftstoffen: US-Patent Nr. 3,983,079; US-Patent Nr. 4,105,573; US-Patent Nr. 4,219,436; US-Patent Nr. 4,339,356; US-Patent Nr. 4,515,705; US-Patent Nr. 4,714,562; US-Patent Nr. 4,740,327; US-Patent Nr. 4,933,101; US-Patent Nr. 5,061,393; US-Patent Nr. 5,066,419; US-Patent Nr. 5,154,842; US-Patent Nr. 5,232,613; US-Patent Nr. 5,500,154; US-Patent Nr. 5,670,475; US-Patent Nr. 6,143,707 und US-Patent Nr. 6,194,362.

Trägermedium

[0067] Jedes geeignete Trägermedium in jeder geeigneten Menge kann zur Herstellung der Spülhilfsmittelzusammensetzung verwendet werden. Geeignete Trägermedien schließen sowohl Flüssigkeiten als auch Feststoffe ein. Es werden mehrere nicht einschränkende Beispiele für Arten von Trägermedien der Erklärung halber und nicht zur Beschränkung bereitgestellt. In einem Beispiel kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung in Form einer wässrigen Lösung in einem Behälter bereitgestellt werden. In einem anderen Beispiel kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung in einer festen Form in einem Behälter existieren und der Feststoff könnte mit Wasser gelöst werden. In einem anderen Beispiel kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung in Form einer Kombination sowohl einer Flüssigkeit als auch eines Feststoffs, die bzw. der mit Wasser verdünnt oder aufgelöst werden kann, bereitgestellt werden. In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung ein trockenes Pulver, Granalie oder Tablette, eingekapselte Teilchen und Kombinationen davon sein.

[0068] Ein geeignetes Trägermedium kann Wasser sein, das destilliert, entionisiert oder Leitungswasser sein kann. Wasser kann aufgrund seiner geringen Kosten, seiner Verfügbarkeit, Sicherheit und Kompatibilität bevorzugt werden. In anderen nicht einschränkenden Ausführungsformen kann das Trägermedium Leitungswasser sein.

[0069] In einer nicht einschränkenden Ausführungsform, in der das Trägermedium wässrig sein kann, kann mindestens ein Teil des wässrigen Trägers über die zur Umwandlung in Leitungswasser erhaltene Behandlung hinaus gereinigt werden (das heißt, das Leitungswasser kann nachbehandelt, z. B. entionisiert oder destilliert werden). In noch einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann mindestens ein Teil des Trägers hartes Wasser sein, das eine Härte von mindestens 3,3 mM (Calcium:Magnesium = 3:1) aufweist.

[0070] Wahlweise kann der Träger neben Wasser ein niedermolekulares organisches Lösungsmittel enthalten, das in Wasser stark löslich sein kann, z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Isopropanol und dergleichen und Mischungen davon. Niedermolekulare Alkohole können ein schnelleres Trocknen der harten Metalloberfläche ermöglichen. Das fakultative wasserlösliche niedermolekulare Lösungsmittel kann auch in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, üblicherweise von 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, ersatzweise von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, ersatzweise von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% des geeigneten Trägermediums verwendet werden.

[0071] Zu berücksichtigende Faktoren, wenn eine

hohe Lösungsmittelkonzentration mit dem geeigneten Trägermedium kombiniert wird, sind Geruch, Entzündbarkeit, Dispergierbarkeit und Umwelteinfluss.

[0072] Spülhilfsmittelzusammensetzungen können auch in einer "konzentrierten Form" vorliegen, wobei die konzentrierte flüssige Spülhilfsmittelzusammensetzung gemäß einer nicht einschränkenden Ausführungsform im Vergleich zu herkömmlichen flüssigen Spülhilfsmittelzusammensetzungen eine geringere Menge eines geeigneten Trägermediums enthält. Der Gehalt an geeignetem Trägermedium des konzentrierten Systems kann beispielsweise in einer Menge von 30 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% der Klarspülmittel-Zusammensetzung vorliegen. Der Gehalt an Dispergiermittel des konzentrierten Systems der Klarspülmittel-Zusammensetzung kann beispielsweise in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Klarspülmittel-Zusammensetzung vorliegen.

Bindemittel

[0073] Die festen Spülhilfsmittelzusammensetzungen können auch jedes beliebige geeignete Bindemittel in einer beliebigen geeigneten Menge enthalten. Das Bindemittel der festen Spülhilfsmittelzusammensetzung hält die trockenen Bestandteile in einer einzigen Masse zusammen. Das Bindemittel kann jedes Material umfassen, das relativ stark schmelzend ist und die Produktintegrität bewahrt.

[0074] Geeignete Bindemittel schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Materialien wie nichtionische Tenside, Polyethylenglycole, anionische Tenside, filmbildende Polymere, Fettsäuren und Mischungen davon, wobei das Bindemittel nicht unter 40°C schmilzt, wie in US-Patent 4,486,327, Murphy et al, erteilt am 4. Dezember 1984, offenbart ist. In bestimmten Ausführungsformen schließen bestimmte Bindemittel Alkalimetallphosphate, Fettamide und Kombinationen davon ein.

[0075] Geeignete Bindemittel können zum Beispiel wahlweise in einer Konzentration von 0,05 Gew.-% bis 98 Gew.-%, ersatzweise von 0,05 Gew.-% bis 70 Gew.-%, ersatzweise von 0,05 Gew.-% bis 50 Gew.-%, ersatzweise von 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-%, ersatzweise von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% und ersatzweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung in die Klarspülmittel-Zusammensetzung aufgenommen werden. Füllstoffmaterialien können auch in der Spülhilfsmittelzusammensetzung vorhanden sein. Diese können Saccharose, Saccharoseester, Alkalimetallchloride oder -sulfate in Mengen von 0,001% bis 60% und ersatzweise von 5% bis 30% der Zusammensetzung einschließen.

Hydrotropikum

[0076] Jedes beliebige geeignete Hydrotropikum kann zur Herstellung der Spülhilfsmittelzusammensetzung in einer beliebigen geeigneten Menge verwendet werden. Geeignete Hydrotropika schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumcumolsulfonat und Mischungen davon.

[0077] Die folgenden Entgegenhaltungen offenbaren eine große Vielfalt an geeigneten Hydrotropika: US-Patent Nr. 6,130,194; US-Patent Nr. 5,942,485; US-Patent Nr. 5,478,503; US-Patent Nr. 5,478,502; US-Patent Nr. 6,482,786; US-Patent Nr. 6,218,345; US-Patent Nr. 6,191,083; US-Patent Nr. 6,162,778; US-Patent Nr. 6,152,152; US-Patent Nr. 5,540,865; US-Patent Nr. 5,342,549; US-Patent Nr. 4,966,724; US-Patent Nr. 4,438,024 und US-Patent Nr. 3,933,671.

Produktform

[0078] Die Spülhilfsmittelzusammensetzung kann in einer Vielfalt von Produktformen verwendet werden, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf eine flüssige Form, Gelform, feste Form, granulöse Form, Pulverform und Kombinationen davon. In einer nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung als ein Feststoff formuliert sein, um ein wasserlösliches Metallsalz ohne übermäßige Ausfällung in die Spülung abzugeben. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform umfasst die Klarspülmittel-Zusammensetzung wasserlösliches Metallsalz in Form eines Feststoffs, der gestaltet sein könnte, um eine Freisetzung des wasserlöslichen Metallsalzes bis zum Spülzyklus zu verzögern.

[0079] Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann in einer beliebigen physikalischen Form (z. B. Flüssigkeit, Gel, Feststoff, Granulat, Pulver und Kombinationen davon) in einem wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Beutel und Kombinationen davon verpackt werden, um das wasserlösliche Metallsalz in die Spülflotte abzugeben. Die Klarspülmittel-Zusammensetzung kann in Form einer Einheitsdosis vorliegen, welche die gesteuerte Freisetzung (zum Beispiel verzögerte, anhaltende, ausgelöste oder langsame Freisetzung) des wasserlöslichen Metallsalzes während des Spülzyklus einer Geschirrspülmaschine ermöglicht.

[0080] Wasserlösliche Einkammer- und Mehrkammerbeutel können zur Verwendung geeignet sein. In Falle von Zusatzstoff- und Mehrkomponentenprodukten müssen die Spülhilfsmittelzusammensetzungen nicht die gleiche physische Form aufweisen. In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung in einem

Mehrkammerbeutel formuliert werden, um negative Wechselwirkungen mit anderen Spülhilfsmittelbestandteilen zu minimieren.

[0081] In noch einer anderen Ausführungsform können zum Gebrauch geeignete Spülhilfsmittelzusammensetzungen aus einer geeigneten Vorrichtung wie Flaschen (pumpenunterstützten Flaschen, zusammendrückbaren Flaschen), Pastenspendern, Kapseln, Mehrkammerflaschen, Mehrkammerkapseln und wasserlöslichen Einkammer- und Mehrkammerbeuteln und Kombinationen davon abgegeben werden.

[0082] In einer anderen nicht einschränkenden Ausführungsform kann die Klarspülmittel-Zusammensetzung in Form einer Einheitsdosis vorliegen, die eine gesteuerte Freisetzung (zum Beispiel verzögerte, anhaltende, ausgelöste oder langsame Freisetzung) des wasserlöslichen Metallsalzes während des Spülzyklus einer Geschirrspülmaschine ermöglicht. In Einheitsdosisformen kann die Spülhilfsmittelzusammensetzung zum Beispiel in einer festen Form, granulösen Form, Pulverform, flüssigen Form, Gelform und Kombinationen davon vorliegen und kann als eine Tablette bereitgestellt oder in einem wasserlöslichen Einkammer- und Mehrkammerbeutel enthalten sein.

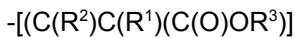
Patentansprüche

1. Klarspülmittel-Zusammensetzung zum Reduzieren von Metallkorrosion und Rostbildung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Folgendes umfasst:

- a) zu ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 70 Gew.-% mindestens ein wasserlösliches Metallsalz;
 - b) zu ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% eine Säure;
 - c) zu ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 60 Gew.-% ein nichtionisches Tensid;
 - d) ein dispergierendes Polymer und
 - e) wahlweise mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säure, Dispergierpolymer, Duftstoff, Hydrotropikum, Bindemittel, Trägermedium, antibakteriellem Wirkstoff, Farbstoff und Mischungen davon;
- wobei die Klarspülmittel-Zusammensetzung einen pH von weniger als ungefähr 5 hat, wenn bei einer Konzentration von 10% in einer wässrigen Lösung gemessen wird, und wobei das mindestens eine wasserlösliche Metallsalz Zink umfasst und wobei das wasserlösliche Zinksalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinkacetat, Zinkchlorid, Zinkgluconat, Zinkformiat, Zinkmalat, Zinknitrat, Zinksulfat, Zinkbenzoat, Zinkborat, Zinkbromid, Zinklactat, Zinklaurat, Zinkperborat, Zinksulfonat, Zinktartrat und Mischungen davon und wobei das dispergierende Polymer ein niedermolekulares modifiziertes Polyacrylatcopolymer ist, wobei das Copolymer Folgendes

als Monomereinheiten enthält:

- a) zu ungefähr 90 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% Acrylsäure oder deren Salze und
 b) zu ungefähr 10 Gew.-% bis ungefähr 90 Gew.-% ein substituiertes Acrylmonomer oder dessen Salze, und mit der allgemeinen Formel:



wobei die unvollständigen Valenzen innerhalb der eckigen Klammern Wasserstoff sind und mindestens einer der Substituenten R¹, R² oder R³ eine 1 bis 4 Kohlenstoffe enthaltende Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist und wobei R¹ oder R² ein Wasserstoff sein kann und R³ ein Wasserstoff oder ein Alkalimetallsalz sein kann.

2. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Klarspülmittel-Zusammensetzung zu ungefähr 0,01 mM bis ungefähr 10 mM, alternativ zu ungefähr 0,02 mM bis ungefähr 5 mM das mindestens eine wasserlösliche Metallsalz in die Spülflotte abgibt.

3. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen, anorganischen und Mischungen davon.

4. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Essigsäure, Asparaginsäure, Benzoesäure, Borsäure, Bromsäure, Citronensäure, Methansäure, Gluconsäure, Glutaminsäure, Salzsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Salpetersäure, Sulfaminsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und Mischungen davon.

5. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der pH im Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 4 liegt.

6. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Dispergierpolymer Homopolymer und/oder Copolymer und/oder Terpolymer und/oder Mischungen davon umfasst.

7. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das dispergierende Polymer ein niedermolekulares dispergierendes Polyacrylatpolymer mit einem Molekulargewicht von weniger als ungefähr 15.000, als Alternative von ungefähr 500 bis ungefähr 10.000 und als Alternative ungefähr 3500 hat und die unneutralisierte Form des Polymers ist, das ungefähr 70 Gew.-% Acrylsäure und ungefähr 30 Gew.-% Methacrylsäure aufweist.

8. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die unvollständigen

Valenzen innerhalb der eckigen Klammern Wasserstoff sind und mindestens einer der Substituenten R¹ oder R² eine 1 bis 4 Kohlenstoffe enthaltende Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist.

9. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das dispergierende Polymer ein substituiertes Acrylmonomer ist, und wobei R¹ Methyl ist, R² Wasserstoff ist und R³ Natrium ist.

10. Klarspülmittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner mindestens einen Bestandteil umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrotropikum, Bindemittel, Dispergierpolymer, Duftstoff, Trägermedium, antibakteriellem Wirkstoff, Farbstoff und Mischungen davon.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen