

(19)



(11)

**EP 2 802 640 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.03.2017 Patentblatt 2017/10**

(51) Int Cl.:  
**C11D 1/66** <sup>(2006.01)</sup>      **C11D 3/20** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 11/00** <sup>(2006.01)</sup>      **C11D 3/00** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **12745480.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2012/065253**

(22) Anmeldetag: **03.08.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2013/104434 (18.07.2013 Gazette 2013/29)**

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL ENTHALTEND GLYCERINESTER**

WASHING AND CLEANING AGENTS CONTAINING GLYCERIN ESTERS

DÉTERGENTS ET PRODUITS DE NETTOYAGE CONTENANT DE L'ESTER DE GLYCÉRINE

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

- **EITING, Thomas**  
40589 Düsseldorf (DE)
- **KROPF, Christian**  
40724 Hilden (DE)
- **BENDA, Konstantin**  
40217 Düsseldorf (DE)
- **BASTIGKEIT, Thorsten**  
42279 Wuppertal (DE)

(30) Priorität: **12.01.2012 DE 102012200402**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.11.2014 Patentblatt 2014/47**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2004/003124**      **WO-A1-2004/083358**  
**WO-A1-2009/135007**      **DE-A1- 10 150 725**  
**US-A- 5 318 714**      **US-A1- 2005 180 942**

(72) Erfinder:  
 • **MUßMANN, Nina**  
**47877 Willich (DE)**

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

**EP 2 802 640 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Glycerinester zur Verhinderung der Verfärbung von Kunststoffgeschirr, Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung der Geschirrspülmittel zur Verhinderung der Verfärbung von Kunststoffgeschirr.

**[0002]** Wenn im Zuge des maschinellen Geschirrspülens an Kunststoff Verfärbungen auftreten, kommt das meist von sehr farbintensiven Lebensmitteln wie z.B. Curry, Paprika, Tomaten, Blaukraut, Ketchup, Karotten usw., welche in Form von Speiseresten in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden. Verfärbungen des Kunststoffes, wie z.B. von Kunststoffgeschirr, führen beim Verbraucher zu Unzufriedenheit, denn das betreffende Kunststoffgeschirr bleibt zwar auf rein funktioneller Ebene unbeeinträchtigt, erscheint jedoch vielen Verbrauchern als optisch entwertet oder stört zumindest das ästhetische Empfinden.

**[0003]** Verbindungen zur Verminderung der Verfärbung von Kunststoffen werden beispielsweise in der Anmeldung EP 1373450 beschrieben. Hier wird offenbart, dass Copolymere basierend auf hydrophob modifizierten Polycarboxylaten die Verfärbung von Kunststoffen unterdrücken.

**[0004]** In der WO 2010/078979 wird der Einsatz von porösen Polyamid partikeln sowie von synthetischen Schichtsilikaten zur Verminderung der Verfärbung von Kunststoffgeschirr offenbart.

**[0005]** In der WO 2004/003124 werden Oberflächen-substantive Polymere zu Maschinengeschirrspülmitteln zugegeben um die hydrophilen Eigenschaften z.B. von Kunststoffen zu verbessern und somit die Verfärbung der Kunststoffe zu verhindern.

**[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag daher darin, alternative Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die das Auftreten von Verfärbungen an Kunststoffen im Zuge des maschinellen Geschirrspülens als Folge von farbigen Speiseresten zumindest vermindern.

**[0007]** Diese Aufgabe wird gelöst durch Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens einen Glycerinester, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycerin in dem Glycerinester mit ein oder zwei verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-20</sub> Fettsäuren verestert ist, wobei mindestens eine weitere Hydroxygruppe des Glycerins mit einer C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure verestert ist.

**[0008]** Die Mono- und Diester des Glycerins (auch als Mono- und Diglyceride bezeichnet) fallen beispielsweise als Abbauprodukte der Nahrungsfette bei der Fettverdauung (Lipolyse) an.

**[0009]** Glycerinester werden vor allem als Emulgatoren bei der Erzeugung von Back- und Konditoreiwaren, Schokoladenprodukten, Margarine, Säuglingsnahrung, Kakaopulver, Milchpulver, Kartoffelpüree, Reis und Nudeln eingesetzt.

**[0010]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Verbindungen effektive Inhibitoren der Kunststoffverfärbung darstellen.

**[0011]** Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittel, die Glycerinester enthalten, wobei das Glycerin in dem Glycerinester mit einer oder zwei verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-20</sub>-Fettsäuren, bevorzugt C<sub>16-20</sub>-Fettsäuren, verestert ist.

**[0012]** Mindestens eine weitere Hydroxy-Gruppe des Glycerinesters, vorzugsweise genau eine Hydroxy-Gruppe des Glycerinesters, mit einer C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure verestert.

**[0013]** Die erfindungsgemäß einzusetzende C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure umfasst vorzugsweise weitere hydrophile Gruppen, insbesondere Carboxy-Gruppen und/oder Hydroxy-Gruppen, und zwar vorzugsweise bis zu zwei weitere Carboxy-Gruppen - neben der Carboxy-Gruppe, die die Esterbindung mit dem Glycerin ausbildet - und/oder bis zu 5 Hydroxy-Gruppen. Die C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt ausgewählt aus Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Isocitronensäure, Weinsäure, Tartronsäure, Glycolsäure, Äpfelsäure und Glucosäure.

**[0014]** Es handelt sich bei dem Glycerinester um eine Verbindung, bei der das Glycerin zum einen mit einer verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-20</sub>-Fettsäure, bevorzugt C<sub>16-20</sub>-Fettsäure, vor allem C<sub>18</sub>-Fettsäure, und zum anderen mit einer zuvor beschriebenen hydrophil modifizierten C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure verestert ist. Vorzugsweise sind in dieser bevorzugten Ausführungsform beide Esterbindungen terminal ausgebildet.

**[0015]** Erfindungsgemäß einsetzbare Ester des Glycerins sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Grindsted (Danisco) im Handel erhältlich, insbesondere unter den Handelsnamen Grindsted® Acetem, Grindsted® Citrem, Grindsted® Mono-Di und Grindsted® Lactem.

**[0016]** Der Glycerinester ist in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, enthalten.

**[0017]** Bei dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um ein maschinelles Geschirrspülmittel.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthält vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichak-

tivatoren, Enzymen, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

**[0019]** Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels, insbesondere eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, zur Verhinderung und/oder Verminderung der Anfärbung von Kunststoff und/oder zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Kunststoffgeschirr, insbesondere bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

**[0020]** Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel, zum Einsatz kommt, insbesondere zu dem Zweck die Verfärbung von Kunststoffen zu vermindern und/oder zu verhindern.

**[0021]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die zuvor beschriebenen Glycerinester eine weitgehende Verhinderung bzw. deutliche Reduzierung der Verfärbung von Kunststoffmaterialien während des maschinellen Geschirrspülprozesses ermöglichen. Die Veränderung des Farbeindrucks von Kunststoffgeschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine kann vermieden bzw. zumindest reduziert werden. Die Übertragung von Farbstoffen, resultierend aus farbigen Lebensmittelrückständen, auf Kunststoffgeschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine kann unterdrückt bzw. zumindest reduziert werden. Besonders wirksam kann die Übertragung der folgenden Farbstoffe inhibiert bzw. zumindest reduziert werden:

- orangerote Carotinoide wie z.B. Lycopin oder beta-Carotin, z.B. aus Tomaten, Ketchup oder Möhren,
- gelbe Curcumafarbstoffe, wie z.B. Curcumin, z.B. aus Curry und Senf.

**[0022]** Gegebenenfalls kann weiterhin auch die Übertragung der folgenden Farbstoffe inhibiert werden:

- rote bis blaue Anthocyanfarbstoffe, wie z.B. Cyanidin, z.B. aus Kirschen oder Heidelbeeren,
- rotes Betanidin, z.B. aus der roten Beete,
- braune Gerbstoffe, z.B. aus Tee, Obst, Rotwein
- tiefbraune Huminsäure, z.B. aus Kaffee, Tee, Kakao,
- grünes Chlorophyll, z.B. aus grünen Kräutern.

**[0023]** Insbesondere weiße und hellfarbige Kunststoffmaterialien profitieren von der Erfindung. Die Kunststoffmaterialien bestehen in einer bevorzugten Ausführungsform aus Polyethylen oder Polypropylen.

**[0024]** Ein erfindungsgemäßes Mittel kann neben den genannten Wirkstoffen gewünschtenfalls noch zusätzlich einen weiteren, bekannten Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist z.B. ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen einsetzbar. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren.

**[0025]** Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

**[0026]** Als weitere bekannte Farbübertragungsinhibitoren können poröse Polyamidpartikel und/oder synthetische Schichtsilikate eingesetzt werden.

**[0027]** Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei noch zusätzlich oben genannte konventionelle polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel, die fest oder flüssig sein können und insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer den erfindungsgemäß eingesetzten Inhaltstoffen im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, wobei Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe, Tenside, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, Duftstoffe und Parfümträger besonders bevorzugt werden. Diese und weitere bevorzugte Inhaltsstoffe werden später zum Teil näher beschrieben.

**[0029]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der zuvor beschriebenen Glycerinester zur

Verhinderung der Verfärbung von Kunststoffmaterialien während des maschinellen Geschirrspülprozesses. Verhinderung der Verfärbung von Kunststoffmaterialien während des maschinellen Geschirrspülprozesses bedeutet hier, dass das Ausmaß der Verfärbung von Kunststoffmaterialien zumindest reduziert wird, im besten Falle die Verfärbung von Kunststoffmaterialien ganz unterdrückt wird.

**[0030]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der zuvor beschriebenen Glycerinester zur Vermeidung der Übertragung von Farbstoffen, resultierend aus farbigen Lebensmittelrückständen, auf Kunststoffgeschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine. Vermeidung der Übertragung von Farbstoffen auf Kunststoffgeschirr bedeutet hier, dass das Ausmaß der Übertragung von Farbstoffen auf Kunststoffgeschirr zumindest reduziert wird, im besten Falle die Übertragung von Farbstoffen auf Kunststoffgeschirr ganz unterdrückt wird.

**[0031]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der zuvor beschriebenen Glycerinester zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Kunststoffgeschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine. Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Kunststoffgeschirr bedeutet hier, dass das Ausmaß der Veränderung des Farbeindrucks zumindest reduziert wird, im besten Falle die Veränderung des Farbeindrucks ganz unterdrückt wird.

**[0032]** Bezüglich der einsetzbaren Glycerinester gelten für die vorgenannten Verwendungen und Verfahren die vorausgegangenen Beschreibungsteile.

**[0033]** Nachfolgend werden mögliche Inhaltsstoffe beschrieben, welche vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können.

**[0034]** Mit Vorteil können Gerüststoffe eingesetzt werden. Zu den Gerüststoffe zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

**[0035]** Mit Vorzug können kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) oder Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Makatit).

**[0036]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 ( $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Natrosilit), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , Kanemit), Na-SKS-11 ( $t$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) bevorzugt.

**[0037]** Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

**[0038]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, 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 Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

**[0039]** Alternativ oder in Kombination mit den vorgenannten amorphen Natriumsilikaten können röntgenamorphe Silikate eingesetzt werden, deren Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe zehn bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0040]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

**[0041]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pen-

takaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0042]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0043]** Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbar sind die Natriumkaliumtripolyphosphate.

**[0044]** Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen im maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

**[0045]** Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetallsilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln, werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

**[0046]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0047]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0048]** Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Mittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und das der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt.

**[0049]** Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0050]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische

Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0051]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0052]** Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0053]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0054]** Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

**[0055]** Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0056]** Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0057]** Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können.

**[0058]** Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

**[0059]** Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Methylglycindiessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure, wobei der Gewichtsanteil der Methylglycindiessigsäure oder des Salzes der Methylglycindiessigsäure vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-% beträgt.

**[0060]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

**[0061]** Die erfindungsgemäßen Mittel können Tenside enthalten, wobei zur Gruppe der Tenside die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt werden.

**[0062]** Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$ , in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0063]** Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0064]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0065]** Weitere geeignete Tenside sind auch die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

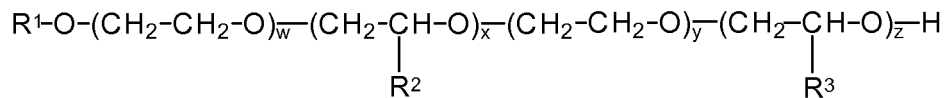
**[0066]** Als bevorzugte Tenside können schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt werden. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B.

aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0067]** Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

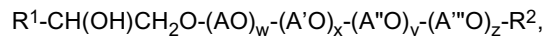
**[0068]** Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

**[0069]** Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxeinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0070]** Tenside der allgemeinen Formel



in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>2-40</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

**[0071]** Ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside weisen in einer bevorzugten Ausführungsform die allgemeine Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>z</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup> auf, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

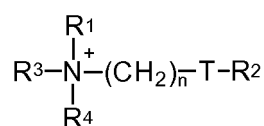
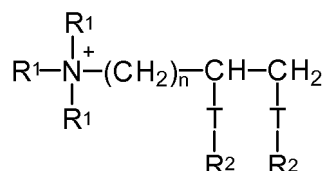
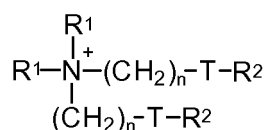
**[0072]** Auch Tenside der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup> sind bevorzugt, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkylenheiten [CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O] und [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O] randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

**[0073]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

**[0074]** Aniontenside können ebenfalls als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt werden. Zu ihnen zählen insbesondere Alkylbenzolsulfonate, (Fett-)Alkylsulfate, (Fett-)Alkylethersulfate sowie Alkansulfonate. Der Gehalt

der Mittel an Aniontensiden beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%.

**[0075]** An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe R<sup>1</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C<sub>8-28</sub>-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R<sup>3</sup> = R<sup>1</sup> oder (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-T-R<sup>2</sup>; R<sup>4</sup> = R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> oder (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-T-R<sup>2</sup>; T = -CH<sub>2</sub>-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

**[0076]** In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

**[0077]** Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in maschinellen Geschirrspülmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

**[0078]** "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierten Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

**[0079]** "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

**[0080]** Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

**[0081]** Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

**[0082]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

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

**[0083]** Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

**[0084]** Die Bleichmittel sind eine mit besonderem Vorzug einsetzbare wasch- oder reinigungsaktive Substanz. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypropylphosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperoxylaurinsäure, Phthalimidoperoxysäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. 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 [Phthalimidoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure).

**[0085]** Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

**[0086]** Erfindungsgemäß werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

**[0087]** Der Aktivsauerstoffgehalt der maschinellen Geschirrspülmittel beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb 0,3 Gew.-%, bevorzugt oberhalb 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb 1,0 Gew.-% auf.

**[0088]** Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolyure, insbesondere Tetraacetylglykolyuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolac-

tam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

**[0089]** Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden können. Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  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.

**[0090]** Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder geförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

**[0091]** 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 Chemikalienundurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil. Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist. Bevorzugt können ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4,5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt werden.

**[0092]** Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als  $Zn^{2+}$ ) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

**[0093]** Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden.

**[0094]** Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

**[0095]** Die Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Erfindungsgemäße Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegt, werden besonders bevorzugt. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine

feste und mindestens eine feste Phase aufweisen.

**[0096]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 und 22 g auf. Um ein optimales Reinigungs- und Klarspülergebnis zu erzielen, werden solche maschinellen Geschirrspülmittel bevorzugt, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit vorliegen und zwischen 0,001 und 1 g, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1 g, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,07 g und insbesondere zwischen 0,01 und 0,05 g des Polymers a) bzw. zwischen 0,1 und 2,5 g, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 g, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,9 g und insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 g nichtionische(s) Tensid(e) b) enthalten. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

**[0097]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

**[0098]** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

**[0099]** Eine typische Rahmenrezeptur für ein vorzugsweise einsetzbares maschinelles Geschirrspülmittel, z.B. in Tablettenform, umfasst folgende Stoffe:

Na-Tripolyphosphat	20-50 Gew.-%
Natriumcarbonat	10-30 Gew.-%
Natriumpercarbonat	5-18 Gew.-%
Bleichaktivator	0,5-5 Gew.-%
Bleichkatalysator	0,01-1 Gew.-%
Sulfopolymer	2,5-15 Gew.-%
Polycarboxylat	0,1-10 Gew.-%
Niotensid	0,5-10 Gew.-%
Phosphonate	0,5-5 Gew.-%
Amylase	0,1-5 Gew.-%
Protease	0,1-5 Gew.-%
Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.	

**[0100]** Statt des Na-Tripolyphosphats kann in der Rezeptur insbesondere auch 10-50 Gew.-% Citrat eingesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Inhibierung der Anfärbung von Plastik beim automatischen Geschirrspülen bei Einsatz von Geschirrspülmitteltabletten

**[0101]** Polyethylen- und Polypropylen-Frühstücksbrettchen wurden einem maschinellen Geschirrspülverfahren (Geschirrspülmaschine Bosch SGS 57M22; Programm 70°C (zeitverkürzt); Wasserhärte 21° dH) unterworfen. Folgender Ballastschmutz wurde hierbei eingesetzt: 15 g Olivenöl, 5 g Essig-Essenz, 80 g Tomaten-Ketchup, 3,7 g Paprika Gewürz, 3,7 g Curry Gewürz, 10 g Salz.

**[0102]** Zum Reinigen der Frühstücksbrettchen wurde zum einen eine handelsübliche Geschirrspülmitteltablette, zum anderen die gleiche handelsübliche Geschirrspülmitteltablette in Kombination mit 2 Gramm Grindsted Lactem P22 oder in Kombination mit 2 Gramm Grindsted Acetem 70 verwendet.

**[0103]** Für die Frühstücksbrettchen wurden jeweils vor und nach dem Reinigen mit Hilfe eines Farbmessgeräts (Datcolor DC 600-3) die Werte L, a und b gemessen. Aus diesen Werten wurde anschließend der  $\Delta E$ -Wert ermittelt. Umso niedriger der ermittelte  $\Delta E$ -Wert, umso geringer ist die Anschmutzung der Brettchen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt.

## EP 2 802 640 B1

	$\Delta E$ -Wert	Differenz
PP-Brett - Geschirrspülmitteltablette	11,5	
PP-Brett - Geschirrspülmitteltablette + 2 g GRINDSTED Lactem P22	9,7	1,8

	$\Delta E$ -Wert	Differenz
PE-Brett - Geschirrspülmitteltablette	15,5	
PE-Brett - Geschirrspülmitteltablette + 2 g GRINDSTED Acetem 70	12,8	2,7

**[0104]** Die erhaltenen Werte belegen, dass durch den Zusatz der Glycerinester die Anschmutzung der Kunststoffbrettchen deutlich vermindert werden konnte.

Beispiel 2: Inhibierung der Anfärbung von Plastik beim automatischen Geschirrspülen bei Einsatz von Geschirrspülmittelpulver

**[0105]** Polypropylen-Frühstücksbrettchen wurden einem maschinellen Geschirrspülverfahren (Geschirrspülmaschine Bosch SGS 57M22; Programm 70°C (zeitverkürzt); Wasserhärte 21° dH) unterworfen. Folgender Ballastschmutz wurde hierbei eingesetzt: 15 g Olivenöl, 5 g Essig-Essenz, 80 g Tomaten-Ketchup, 3,7 g Paprika Gewürz, 3,7 g Curry Gewürz, 10 g Salz.

**[0106]** Zum Reinigen der Frühstücksbrettchen wurde zum ein handelsübliches Geschirrspülmittelpulver, zum anderen das gleiche handelsübliche Geschirrspülmittelpulver in Kombination mit 2 Gramm Grindsted Lactem P22 oder in Kombination mit 2 Gramm Grindsted Acetem 70 verwendet.

**[0107]** Für die Frühstücksbrettchen wurden jeweils vor und nach dem Reinigen mit Hilfe eines Farbmessgeräts (Datacolor DC 600-3) die Werte L, a und b gemessen. Aus diesen Werten wurde anschließend der  $\Delta E$ -Wert ermittelt. Umso niedriger der ermittelte  $\Delta E$ -Wert, umso geringer ist die Anschmutzung der Brettchen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt.

	$\Delta E$ -Wert	Differenz
PP-Brett - Geschirrspülmittelpulver	16,1	
PP-Brett - Geschirrspülmittelpulver + 2 g GRINDSTED Lactem P22	10,8	5,3
PP-Brett - Geschirrspülmittelpulver + 2 g GRINDSTED Acetem 70	13,7	2,4

**[0108]** Die erhaltenen Werte belegen, dass durch den Zusatz der Glycerinester die Anschmutzung der Kunststoffbrettchen deutlich vermindert werden konnte.

### Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens einen Glycerinester, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Glycerin in dem Glycerinester mit ein oder zwei verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-20</sub>-Fettsäuren verestert ist, wobei mindestens eine weitere Hydroxygruppe des Glycerins mit einer C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure verestert ist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der C<sub>12-20</sub>-Fettsäure um eine C<sub>16-20</sub>-Fettsäure handelt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die C<sub>2-6</sub>-Carbonsäure mindestens eine weitere hydrophile Gruppe ausgewählt aus Carboxy-Gruppen und Hydroxy-Gruppen, vorzugsweise bis zu zwei weitere Carboxy-Gruppen und/oder bis zu 5 Hydroxy-Gruppen, umfasst.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die C<sub>2-6</sub>-Car-

## EP 2 802 640 B1

bonsäure ausgewählt ist aus Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Isocitronensäure, Weinsäure, Tartronsäure, Glycolsäure, Äpfelsäure und Gluconsäure.

- 5 5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein maschinelles Geschirrspülmittel handelt, das vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
- 10 6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Glycerinester in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, enthalten ist.
- 15 7. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Verhinderung und/oder Verminderung der Anfärbung von Kunststoff und/oder zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Kunststoffgeschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.
- 20 8. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Einsatz kommt.

### Claims

- 25 1. A washing or cleaning agent containing at least one glycerol ester, **characterized in that** the glycerol in the glycerol ester is esterified with one or two branched or unbranched, saturated or unsaturated C<sub>12-20</sub> fatty acids, at least one further hydroxyl group of the glycerol being esterified with a C<sub>2-6</sub> carboxylic acid.
- 30 2. The washing or cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the C<sub>12-20</sub> fatty acid is a C<sub>16-20</sub> fatty acid.
- 35 3. The washing or cleaning agent according to either claim 1 or claim 2, **characterized in that** the C<sub>2-6</sub> carboxylic acid comprises at least one further hydrophilic group selected from carboxyl groups and hydroxyl groups, preferably up to two further carboxyl groups and/or up to 5 hydroxyl groups.
- 40 4. The washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the C<sub>2-6</sub> carboxylic acid is selected from acetic acid, propionic acid, lactic acid, oxalic acid, citric acid, isocitric acid, tartaric acid, tartronic acid, glycolic acid, malic acid and gluconic acid.
- 45 5. The washing or cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is an automatic dishwasher detergent that preferably contains at least one further component, preferably at least two further components, selected from the group consisting of builders, surfactants, polymers, bleaching agents, bleach activators, enzymes, glass corrosion inhibitors, corrosion inhibitors, disintegration auxiliaries, fragrances and scent carriers.
- 50 6. The washing or cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the glycerol ester is contained in an amount of from 0.05 to 30 wt.%, in particular from 0.1 to 10 wt.%, particularly preferably from 0.5 to 5 wt.%.
- 55 7. The use of a washing or cleaning agent according to one of the preceding claims for preventing and/or reducing the staining of plastics material and/or for preventing a change in the perceived color of plastics tableware during cleaning thereof in an automatic dishwasher.
8. An automatic dishwashing method **characterized in that** a washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 6 is used.

### Revendications

1. Produit lavant ou nettoyant contenant au moins un ester de glycérine, **caractérisé en ce que** le glycérine dans l'ester de glycérine est estérifiée par un ou deux acides gras en C<sub>12-20</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

## EP 2 802 640 B1

au moins un autre groupe hydroxyle de la glycérine étant estérifié par un acide carboxylique en C<sub>2-6</sub>.

- 5
2. Produit lavant ou nettoyant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'acide gras en C<sub>12-20</sub> est un acide gras en C<sub>16-20</sub>.
- 10
3. Produit lavant ou nettoyant selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'acide carboxylique en C<sub>2-6</sub> comprend au moins un autre groupe hydrophile choisi parmi les groupes carboxyles et hydroxyles, de préférence jusqu'à deux autres groupes carboxyles et/ou jusqu'à 5 groupes hydroxyles.
- 15
4. Produit lavant ou nettoyant selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'acide carboxylique en C<sub>2-6</sub> est choisi parmi l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide isocitrique, l'acide tartrique, l'acide glycolique, l'acide malique et l'acide gluconique.
- 20
5. Produit lavant ou nettoyant selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un produit pour lave-vaisselle mécanique qui contient de préférence au moins un autre composant, de préférence au moins deux autres composants, choisis dans le groupe constitué de parfums, tensioactifs, polymères, agents blanchissants, activateurs de blanc, enzymes, inhibiteurs de la corrosion du verre, inhibiteurs de corrosion, adjuvants de désintégration, vecteurs de parfums.
- 25
6. Produit lavant ou nettoyant selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'ester de glycérine est contenu à hauteur de 0,05 à 30 % en poids, en particulier de 0,1 à 10 % en poids, particulièrement préférentiellement 0,5 à 5 % en poids.
- 30
7. Utilisation d'un produit lavant ou nettoyant selon une des revendications précédentes pour empêcher et/ou diminuer la coloration de matières plastiques et/ou pour diminuer le changement des impressions de couleur de la vaisselle en matière plastique lors de leur nettoyage dans un lave-vaisselle automatique.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
8. Procédé de nettoyage de la vaisselle en machine, **caractérisé en ce qu'on** utilise un produit lavant ou nettoyant selon une des revendications 1 à 6.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1373450 A [0003]
- WO 2010078979 A [0004]
- WO 2004003124 A [0005]