

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

22. Mai 2014 (22.05.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/075799 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/20 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01) C11D 7/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/003431

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. November 2013 (14.11.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 022 566.0

17. November 2012 (17.11.2012)

DE

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: REINHARDT, Gerd; Freiherr-vom-Stein-
Strasse 37, 65779 Kelkheim (DE). BEST, Michael;
Hauptstrasse 69, 65812 Bad Soden (DE). LADWIG,
Miriam; Offenbacher Strasse 54, 63128 Dietzenbach (DE).

(74) Anwälte: ACKERMANN, Joachim et al.; Postfach 11 13
26, 60048 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION CONTAINING MANGANESE OXALATE AND
CARBOXYMETHYLOXYSUCCINIC ACID (CMOS) AND/OR THE SALTS THEREOF

(54) Bezeichnung : WASCHMITTELZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND MANGANOXALAT UND
CARBOXYMETHYLOXYBERNSTEINSÄURE (CMOS) UND/ODER DEREN SALZE

(57) Abstract: The invention relates to a detergent formulation containing a) carboxymethyloxysuccinic acid (CMOS), and the
alkaline or ammonia salts thereof; b) a manganese oxalate, and c) an inorganic persalt. The invention further relates to a detergent for
dishwashers having said detergent formulation, and containing further additives such as builders, tensides, enzymes etc. in the form
of a compressed tablet.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Waschmittelformulierung enthaltend a) Carboxymethyloxybernsteinsäure
(CMOS) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze, b) ein Manganoxalat und c) ein anorganisches Persalz. Die Erfindung betrifft
auch ein Spülmittel für Geschirrspülmaschinen, das diese Waschmittelformulierung enthält und weitere Zusätze wie Builder,
Tenside, Enzyme etc. in der Gestalt einer gepressten Tablette.



WO 2014/075799 A1

Waschmittelzusammensetzung enthaltend Manganoxalat und Carboxymethyloxybernsteinsäure (CMOS) und/oder deren Salze

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für Wasch- und

- 5 Reinigungsmittelmittel, die sich insbesondere zur Verwendung in Geschirrspülern eignet.

Spülmittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr (ADW) enthalten sogenannte Builder als wichtige Bestandteile. Typischerweise werden dafür
10 anorganische Phosphate, beispielsweise Natriumtripolyphosphat (STPP), verwendet.

Aktuelle ökologische Erwägungen über die Auswirkung von Phosphaten im Abwasser machen es jedoch wünschenswert, auf Phosphate in Wasch- und
15 Reinigungsmitteln ganz zu verzichten, weil sie mit Eutrophierungsproblemen in Verbindung gebracht werden. Aus dem Grund sind regulatorische Änderungen zu erwarten, die in absehbarer Zeit zu einem Verbot von Phosphaten in ADW führen können oder die zumindest eine Verringerung der Menge von Phosphorverbindungen vorschreiben werden.

20

Seit einigen Jahren wird daher nach alternativen umweltfreundlichen, phosphatfreien Komplexbildnern gesucht. Von Interesse in dem Zusammenhang sind insbesondere Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Salze, die vielfach in phosphatfreien ADW zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind weiter

- 25 Tetranatriumimminosuccinate oder Iminodibernsteinsäure (IDS) sowie (Hydroxy) Iminodibernsteinsäure (HIDS) und Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze davon. Iminodibernsteinsäurederivate sind z. B. in US-A-5, 977,053 gut beschrieben.

Weiter beschrieben sind Asparaginsäure-N-monoessigsäure (ASMA),

- 30 Asparaginsäure-N, N-diessigsäure (ASDA), Asparaginsäure-N-monopropionische Säure (ASMP), Iminodibernsteinsäure (IDA), N - (2-Sulfomethyl) Asparaginsäure (SMAS), N-(2-Sulfoethyl) Asparaginsäure (SEE), N-(2-Sulfomethyl) Glutaminsäure (SGML), N-(2 - Sulfoethyl) Glutaminsäure (Segl) , N-Methyliminodiessigsäure

(MIDA), α -Alanin-N, N-diessigsäure (α -ALDA), -Alanin-N, N-diessigsäure ([β]-ALDA), Serin-N, N-diessigsäure (SEDA), Isoserin-N, N-diessigsäure (ISDA), Phenylalanin-N, N-diessigsäure (PHDA), Anthranilsäure-N, N-diessigsäure (ANDA), Sulfanilsäure-N, N-diessigsäure (SLDA), Taurin-N, N-diessigsäure (TUDA) und Sulfomethyl-N, N-diessigsäure (SMDA) und Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze davon.

Alle diese Ersatzstoffe enthalten ein oder mehrere Stickstoffatome. Der Eintrag großer Mengen solcher Stoffe in die Umwelt könnte langfristig zu ähnlichen Effekten wie die Verwendung von Phosphaten führen. Alternativ zu stickstoffhaltigen Buildern und Komplexmitteln besteht daher besonderes Interesse an stickstofffreien Systemen.

Bei vielen der alternativen phosphatfreien Builder treten Probleme mit der Reinigungsleistung auf, insbesondere dann, wenn es um das Entfernen von Tee-Anschmutzungen in Geschirrspülern geht. Es besteht daher ein Bedarf an stickstofffreien Buildern, Co-Buildern oder Komplexmitteln, die in ADW Formulierungen eingesetzt werden können, ohne das Einbußen an Reinigungsleistung auftreten.

Die Bleichleistung insbesondere an Tee-Anschmutzungen ist abhängig von Art und Menge des verwendeten Bleichsystems und dem pH-Wert der Waschflotte. Die Bleichsysteme umfassen heutzutage typischerweise eine Sauerstoffquelle wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Persalz, wie z. B. Natriumpercarbonat, einen Bleichaktivator und/oder einen Oxidationskatalysator.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine phosphatfreie ADW-Formulierung mit einer überlegenen Reinigungsleistung an Tee-Anschmutzungen bereitzustellen, wobei auf den Einsatz stickstoffhaltiger Builder oder Co-Builder verzichtet werden kann.

Überraschend wurde nun gefunden, dass phosphatfreie Waschmittelformulierungen, enthaltend eine Kombination aus dem stickstofffreien

Builder Carboxymethyloxybersteinsäure (CMOS) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze, einem Manganoxalat als Bleichkatalysator und einem anorganisches Persalz, eine erhöhte Bleichleistung aufweist. Die Waschmittelformulierungen der vorliegenden Erfindung sind besonders wirksam in automatischen Geschirrspülmaschinen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb Waschmittelformulierungen enthaltend

- a) Carboxymethyloxybersteinsäure (CMOS) oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
- 10 b) ein Manganoxalat, vorzugsweise in Form des Di- oder Trihydrats, und
- c) ein anorganisches Persalz, wie z.B. Natriumpercarbonat

Die ausgezeichnete Wirksamkeit dieser Formulierung ergibt sich durch die Kombination von CMOS oder dessen Salzen mit Manganoxalaten. Sie ist nicht zu beobachten, wenn an Stelle von CMOS die strukturisomere Zitronensäure verwendet wird. Vermutlich ist anzunehmen, dass Manganoxalat und CMOS eine aktive, komplexe Spezies bilden, die das besonders wirksame, bleichaktive Agenz darstellen. Die Kombination von CMOS mit einem Persalz, ohne den Zusatz eines Manganoxalates, zeigt überraschend keinerlei positive Wirksamkeit beim Entfernen von Tee-Anschmutzungen.

Die Menge an CMOS oder deren Salzen in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen liegt zwischen 2 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 75 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 15 und 60 Gew.-% und am meisten bevorzugt zwischen 20 und 50 Gew.-%.

Für die Herstellung und Isolierung von CMOS und deren Salzen sind eine Reihe von Verfahren beschrieben, z. B. in US 3,914,297, DE-OS 27 38 825 und DE-OS 28 12 194. Die Herstellung erfolgt normalerweise durch Addition einer hydroxylgruppenhaltigen Komponente (Glykolsäure) an die Doppelbindung von Maleinsäure oder deren Salze im Sinne einer Michael-Addition. Als Katalysatoren kommen dazu üblicherweise Erdalkali-, Zink- oder Lanthanidensalze, -oxide, -hydroxide oder -carbonate zum Einsatz.

Die Menge an Manganoxalat in den erfindungsgemäßen

Waschmittelformulierungen beträgt 0,005 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 1 Gew.-% und am meisten

- 5 bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.%. Manganoxalate können in Form ihrer Dihydrate oder Trihydrate, aber auch in wasserfreier Form verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Di- und Trihydrate. Sie können auf an sich bekannte Art und Weise durch Umsetzung von Mangansalzen mit Oxalsäure in Wasser hergestellt werden. Beispiele für solche Synthesen werden u. a. von A. Huizing et al. in Mat. Res. Bull. Vol. 12, pp. 605-616, (1977) und von B. Donkova et al., in Thermochimica Acta, Vol. 421, pp. 141-149, (2004) beschrieben. Für die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen kommen sowohl das weiße Mangan(II)oxalat Dihydrat als auch das rosa-farbene Mangan(II) oxalat Trihydrat in Frage. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von alpha-Manganoxalat-Dihydrat. Zur Erhöhung der Lagerstabilität der Waschmittelformulierungen wird das Manganoxalat bevorzugt in granulierter Form eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Co-Granulate bestehend aus Manganoxalat, TAED und Bindemittel besonders vorteilhaft eingesetzt.

- 20 Als anorganische Persalze kommen in erster Linie Alkaliperboratmono- bzw. -tetrahydrate und/oder Alkalipercarbonate in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, vorzugsweise Natriumpercarbonat. Zur Erhöhung der Lagerstabilität der Waschmittelformulierungen wird das verwendete Persalz bevorzugt in granulierter Form eingesetzt.

Die Einsatzmengen an anorganischen Persalzen in den erfindungsgemäßen

- 30 Waschmittelformulierungen betragen 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 16 Gew.-%.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen noch konventionelle Bleichaktivatoren enthalten, d. h. Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen ggf. substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen
5 ergeben. Geeignet dazu sind die üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere
10 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5- dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose,
15 Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können vorteilhaft eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen wird gleichzeitig mit dem Mangan-Oxalat und der
20 Wasserstoffperoxid-generierenden Verbindung auch eine derartige, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Waschmittelformulierungen sind 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, an derartiger unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender
25 Verbindung anwesend.

Weiter können erfindungsgemäße Waschmittelformulierungen organische Persäuren enthalten, wie zum Beispiel Perbenzoesäure oder Peroxycarbonsäuren wie Mono- oder Diperoxyphthalsäure, Diperoxydodecandicarbonsäure und
30 Imidoperoxycarbonsäuren.. Besonders bevorzugt ist Phthalimidoperhexansäure (PAP).

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 anzuführen sind.

5

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen kann zwischen 6 und 14, vorzugsweise zwischen 8 und 12 und besonders bevorzugt zwischen 9 und 11 liegen.

10 Weitere optionale Inhaltsstoffe:

Zusätzlich zu den vorstehend genannten Inhaltstoffen, können die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen einen oder mehrere der folgenden optionalen Inhaltsstoffe enthalten.

15 Builder

Die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen enthalten zusätzlich weitere Gerüststoffe, aber kein Phosphat. Zusätzlich zu CMOS und deren Salzen können insbesondere noch ein oder mehrere anorganische oder organische phosphat- und stickstofffreie Builder vorhanden sein. Als anorganische Builder kommen hier insbesondere Natriumcarbonate, -hydrogencarbonate oder -silikate in Betracht.

20 Die Natriumsilikate können hierbei in amorpher oder kristalliner Form vorliegen. Insbesondere bevorzugt sind kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders

25 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 erfindungsgemäßen

Waschmittelformulierungen 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

30 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierungen.

In Bezug auf die Belagsbildung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Gewichtsanteil des Silikats am Gesamtgewicht der Waschmittelformulierungen zu begrenzen. Bevorzugt sind daher weniger als 8,0 Gew.-% Silikat, besonders bevorzugt weniger als 6,0 Gew.-% Silikat und insbesondere weniger als 4,0 Gew.-% Silikat, also beispielsweise zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-% Silikat. 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.

- 5
- 10 Neben den bekannten organischen Buildern wie Zitronensäure, Itaconsäure oder Weinsäure in monomolekularer oder polymerer Form (z. B. Polyitaconsäure), sind hierfür insbesondere Ethercarbonsäuren oder Etherpolycarbonsäuren von Interesse. Bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklassen sind Oxidibernsteinsäure (ODS), 1-Hydroxi-3-oxapentan-1,2,4,5-tetracarbonsäure (TMS) und 3,6-Dioxaoctan-1,2,4,5,7,8-hexacarbonsäure (TDS), daneben aber auch Zuckersäuren, wie z. B. Gluconsäure. Es ist bevorzugt, phosphorhaltige Builder zu vermeiden.
- 15

- Vorzugsweise liegt die gesamte Menge an Builder in der Formulierung im Bereich von 5 bis 95 Gew.%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt von 25 bis 65 Gew.%, am meisten bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-%.
- 20

- Neben den Buildern können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch komplexbildende Phosphonate enthalten. Diese Gruppe umfasst neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie
- 25
- 30

deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatrium Salz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natrium Salz der DTPMP, eingesetzt.

- 5 Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen.

- 10 Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

- Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder
15 Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%,
20 vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.

- Durch den Zusatz von Phosphonat konnten die Belagseigenschaften erfindungsgemäßer Spülmittel für Geschirrspülmaschinen weiter verbessert werden.

- 25 Eine weitere Gruppe organischer Gerüstsubstanzen, die zum Einsatz in erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen verwendet werden können, sind polymere Sulfonate. Bevorzugte Polysulfonate enthalten neben sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der
30 Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorteil ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3

unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis

12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder

- 5 Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure,

- 10 Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Chloroacrylsäure, Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Weiter einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

15

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der folgenden Formeln bevorzugt: R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H in der R⁵ bis R⁷ unabhängig

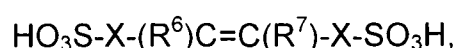
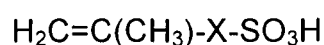
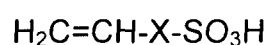
voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten

Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten,

- 20 ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit
- 25 n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der folgenden Formeln:

30



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander sind und -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ bedeuten und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.
5

Besonders bevorzugte sulfonsäuregruppenhaltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.
10
15

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d. h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.
20

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten polymeren Sulfonate beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen der ungesättigten Carbonsäuren i) und der ungesättigten Sulfonsäuren ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% an i) bzw. an ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), jeweils bezogen auf das Gewicht der polymeren Sulfonate.
25
30

Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere

kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Als vorteilhaft für maschinelle Geschirrspülmittel hat es sich erwiesen, wenn die Copolymeren eine Molmasse im Bereich von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und
5 insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die polymeren Sulfonate neben carboxylgruppenhaltigem Monomer und sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer auch noch wenigstens ein nichtionisches,
10 vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer Waschmittelformulierungen verbessert werden.

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

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten,
25 Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexen, 1-Octen, 1-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂-Olefin, 2-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol,
30 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acryl-

säure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, 5 Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens ein anionisches Copolymer, umfassend i) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der 10 Carbonsäuren

ii) ein oder mehrfach ungesättigte Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren

iii) optional weitere nichtionische Monomere enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Der Gewichtsanteil dieser Polymeren am

15 Gesamtgewicht der maschinellen Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%.

Tenside

20 Tenside bilden Schlüsselkomponenten von Waschmitteln. Von den vier Klassen von Tensiden (anionische, kationische, amphotere und nichtionische) sind nichtionische Tenside für das automatische Geschirrspülen (ADW) bevorzugt, insbesondere schwach schäumende Tenside. Basis solcher Tenside sind meist Fettalkohole mit einer C₈-C₂₀ Kette die ethoxyliert oder propoxyliert sind. Der 25 Ethoxylierungsgrad wird durch die Anzahl der Ethylenoxideinheiten (EO) beschrieben, und der Propoxylierungsgrad wird durch die Anzahl an Propylenoxideinheiten (PO) beschrieben.

Die Länge des Fettalkohols und der Grad der Ethoxylierung und/oder

30 Propoxylierung bestimmt, ob die Tensid-Struktur einen Schmelzpunkt oberhalb oder unterhalb der Raumtemperatur besitzt oder, mit anderen Worten, ob es sich bei Raumtemperatur um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelt. Tenside können auch Butylenoxid-Einheiten (BO) enthalten, hergestellt durch

Butoxylierung von Fettalkohol. Vorzugsweise werden diese in Mischung mit PO und EO-Einheiten verwendet.

Beispiele für besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind die Plurafac[®],
5 Lutensol[®] und Pluronic[®]-Reihe von BASF und die Genapol[®]-Serie von Clariant.

Die Gesamtmenge der Tenside, die typischerweise in den
Waschmittelformulierungen enthalten ist, liegt im Bereich von bis zu 15 Gew.-%,
vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis
10 5 Gew.-%.

Vorzugsweise werden nicht-ionische Tenside in den Waschmittelformulierungen
der Erfindung in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von
0,25 bis 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gew.-% eingesetzt.

15 Enzyme

Als weiteren Bestandteil können erfindungsgemäße Waschmittelformulierungen
Enzym(e) enthalten. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen,
Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie
20 vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen
Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in
Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die
entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel
enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von $1 \cdot 10^{-6}$ bis 5 Gew.-%,
25 bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter
Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt
werden. Wenn Enzyme in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen
enthalten sind, dann vorzugsweise Protease und/oder Amylase, insbesondere
Amylase.

30 Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür
sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die
Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die alkalische Protease aus Bacillus

lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

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

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten

- 15 Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

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

25

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen,

- 30 Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen

Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Waschmittelformulierung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Enzym-Zubereitung(en) in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-%, enthält.

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

Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen geringen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-%, des Enzymproteins.

Antikorrosionsmittel

Bevorzugte Silber/Kupfer-Korrosionsschutzmittel sind Benzotriazol (BTA) oder Bis-Benzotriazol und die substituierten Derivate davon. Andere geeignete Mittel sind organische und/oder anorganische, redoxaktive Substanzen und Paraffinöl.

5

Glasschutzmittel

Zink- oder Wismuthsalze können in den Waschmittelformulierungen als Glaskorrosionsinhibitoren in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis

10 2,5 Gew.-%, oder von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierungen, enthalten sein.

Anwendungsformen

Die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen können in den dem

15 Fachmann bekannten Konfektionsformen, also beispielsweise in fester oder flüssiger Form aber auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

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

Sofern sie in flüssiger Form konfektioniert werden, enthalten bevorzugte
25 erfindungsgemäße Waschmittelformulierungen bezogen auf ihr Gesamtgewicht einen Wassergehalt von vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 35 und 55 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Waschmittelformulierungen können je nachdem als einphasige
30 oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt sind insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder mit vier Phasen.

Waschmittelformulierungen, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, sind besonders bevorzugt.

Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder
5 mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen. Besonders bevorzugt werden insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit mittig angeordneter Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

10

Erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel liegen in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrschichtigen Tablette vor.

15

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

20

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,
25 vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

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

30

Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es auch noch möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Waschmittelformulierungen einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

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

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

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

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

desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid
10 freisetzen, ist beispielsweise die Zitronensäure.

Die zuvor beschriebenen Waschmittelformulierungen eignen sich insbesondere zur Verwendung bei der Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz von erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines

- 20 Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlauf des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird die Waschmittelformulierung jedoch unter
25 Zuhilfenahme der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

- 30 Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

- a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
- b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, dass das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines

Enthärtersalzes zu verwenden ist,
ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

5 Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiele V1 bis V3:

Es wurden pulverförmige Waschmittelformulierungen V1, V2 und V3 durch Vermischen der Komponenten hergestellt. Mit 20 g des jeweiligen Pulvers wurden
10 Bleichversuche an jeweils 6 Teetassen (angeschmutzt nach IKW-Testprotokoll) in einem automatischen Geschirrspüler (Miele G 688 SC) gemäß IKW-Testprotokoll (IKW Test Methode: SOFW, 132(8), 2006, 35-49) im Spülprogramm 45 °C-Fein durchgeführt. Die Auswertung erfolgte optisch. Die Versuche wurden jeweils dreimal (3 x) wiederholt und der Mittelwert gebildet. Der pH-Wert wurde in der
15 Spülmaschine während des Reinigungsgangs gemessen. Die genaue Zusammensetzung der Waschmittelformulierungen ist in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt, die Zahlenangaben entsprechen dabei Gew.-%.

Tabelle 1

Formulierung	V1	V2	V3
CMOS-Na3	45		
MDGA		45	
Na-Citrat			45
Natriumcarbonat	10	10	10
Natriumpercarbonat	15	15	15
Genapol EP 2544	2	2	2
Co-Polymer (Reckitt)	8	8	8
Natriumsulfat	20	20	20
pH-Wert	10,0	10,3	10,0

Bleichergebnis:

Formulierung	V1	V2	V3
Tee-Entfernung [%]	20	70	20

In den Vergleichsversuchen V1 bis V3 wurde die erfindungsgemäße Kombination aus Natriumpercarbonat, CMOS und Manganoxalat nicht eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Formulierung V2 mit dem stickstoffhaltigen Phosphatersatzstoff MDGA (= Methylglycindiessigsäure) bereits eine relativ gute Entfernung des Teeschmutzes gewährleistet. Die Wirksamkeit der beiden Formulierungen mit den stickstofffreien Ersatzstoffen CMOS bzw. Na-Citrat zeigten nur ungenügende Wirksamkeit bei Teeschmutz.

Beispiel WF1 (erfindungsgemäß) und Vergleichsbeispiele V4 und V5:

Die Versuche V1 bis V3 wurden wiederholt, nun aber in Gegenwart von 0,2 Gew.-% Manganoxalat-Dihydrat. Die erfindungsgemäße

Waschmittelformulierung WF1, enthaltend eine Kombination aus

Natriumpercarbonat, CMOS-Natriumsalz und Manganoxalat zeigte hierbei eine signifikante Leistungssteigerung, die die Bleichleistung der Formulierung V5 (mit Citrat als Stickstofffreiem Builder) deutlich übertraf. Der Einsatz von Manganoxalat hatte unter diesen Bedingungen keinen Einfluss auf die Bleichleistung von V4. Die genaue Zusammensetzung der in dieser Reihe eingesetzten

Waschmittelformulierungen ist in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt, die Zahlenangaben entsprechen dabei Gew.-%.

Tabelle 2

Formulierung	WF1	V4	V5
CMOS-Na3	45		
MDGA		45	
Na-Citrat			45
Manganoxalat Dihydrat	0.2	0.2	0.2

Natriumcarbonat	10	10	10
Natriumpercarbonat	14.8	14.8	14.8
Nichtionisches Tensid (Genapol EP 2544)	2	2	2
Co-Polymer (Sulfonat)	8	8	8
Natriumsulfat	20	20	20
pH-Wert	10.1	10.3	10.1

Bleichergebnis:

Formulierung	WF1	V4	V5
Tee-Entfernung [%]	68	67	50

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäße Kombination aus Mangan-
 5 Oxalat, CMOS und Persalz (Beispiel WF1) eine bessere Bleichwirkung aufweist
 als die Kombination Manganoxalat/Citrat nach Beispiel V5, während die
 Reinigungswirkung von Methylglycindiessigsäure (MDGA) in Kombination mit
 Manganoxalat nach Beispiel V4 sich nahezu als gleichwertig erwies.

10

Beispiele WF2 bis WF4 (erfindungsgemäß):

Zusätzliche Beispiele WF2, WF3 und WF4 für noch weiter optimierte
 erfindungsgemäße Formulierungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3
 zusammengestellt. Die Zahlenangaben entsprechen dabei wiederum Gew.-%.

15

Tabelle 3

Formulierung	WF2	WF3	WF4
CMOS - Na3	45	30	30
Na-Citrat	--	--	15

Manganoxalat Dihydrat	0.4	0.2	0.5
Natriumcarbonat	15	30	15
Natriumpercarbonat	14.6	14.8	14.5
Nichtionisches Tensid (Genapol EP 2544)	2	2	2
Co-polymer (Sulfonat)	8	8	8
Sonstige: (Enzyme, HEDP, Polyethylenglycol, Silberschutzmittel BTA)	3	4	5
Natriumsulfat	12	11	10

Bleichergebnis:

Formulierung	WF2	WF3	WF4
Tee-Entfernung [%]	71	73	85

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäße Kombination aus Mangan-
5 Oxalat, CMOS und Persalz durchgehend eine gute Reinigungswirkung bei
Teeschmutz zeigt.

Patentansprüche

1. Waschmittelformulierung enthaltend
 - a) Carboxymethyloxybernsteinsäure (CMOS) oder deren Alkali- oder
5 Ammoniumsalze,
 - b) ein Manganoxalat und
 - c) ein anorganisches Persalz.
2. Waschmittelformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
10 sie das Manganoxalat in Form eines Di- oder Trihydrats enthält.
3. Waschmittelformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als organisches Persalz Alkaliperboratmono- oder -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat enthält, wobei das bevorzugte Alkalimetall Natrium ist,
15 vorzugsweise Natriumpercarbonat.
4. Waschmittelformulierung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie CMOS oder deren Salze in einer Menge im Bereich von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 75 Gew.-%, besonders
20 bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung.
5. Waschmittelformulierung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1
25 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie Manganoxalat in einer Menge im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung.
30
6. Waschmittelformulierung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie das anorganische Persalz in einer Menge im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-%, besonders

bevorzugt von 8 bis 16 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung.

7. Waschmittelformulierung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie das anorganische Persalz in granulierter Form enthält.

8. Maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend eine Waschmittelformulierung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich weitere Additive wie Builder, Tenside, Enzyme, Antikorrosionsschutzmittel und Glasschutzmittel enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer gepressten Tablette, vorzugsweise in Form einer ein- oder mehrschichtigen Tablette vorliegt.

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zu einer Dosiereinheit vorkonfektioniert ist, die eine für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen enthält und ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und besonders bevorzugt zwischen 15 und 22 g aufweist.

11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Dosiereinheit und deren Raumform so gewählt sind, dass die vorkonfektionierte Einheit über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine dosiert werden kann, wobei ihr Volumen im Bereich zwischen 10 und 35 ml liegt, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und besonders bevorzugt zwischen 15 und 25 ml.

12. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es als Zweischichttablette ausgestaltet ist, vorzugsweise als Zweischichttablette mit einer mittig angeordneten Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

13. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die vorgefertigte Dosiereinheit eine wasserlösliche Umhüllung aufweist.

5

14. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Desintegrationshilfsmittel in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthält.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/003431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/20 C11D3/39 C11D17/00 C11D7/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/025740 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; CABIROL MARINE [DE]; GRAF NICOLE [DE]; PREU) 1 March 2012 (2012-03-01) claims examples page 1, line 6 - page 7, line 5 -----	1-14
Y	DE 24 56 633 A1 (UNILEVER LTD) 5 June 1975 (1975-06-05) claims examples page 1, paragraph 1 - page 5, paragraph 1 page 7, last paragraph - page 8, paragraph 1 -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2014

Date of mailing of the international search report

24/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/003431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012025740	A1	01-03-2012	AU 2011294884 A1 07-03-2013
		CA 2809551 A1 01-03-2012	
		CN 103180426 A 26-06-2013	
		EP 2609188 A1 03-07-2013	
		JP 2013538268 A 10-10-2013	
		US 2013199569 A1 08-08-2013	
		WO 2012025740 A1 01-03-2012	

DE 2456633	A1	05-06-1975	AT 358694 B 25-09-1980
		BE 822900 A1 03-06-1975	
		CA 1033254 A1 20-06-1978	
		CA 1033255 A1 20-06-1978	
		CH 601474 A5 14-07-1978	
		DE 2456633 A1 05-06-1975	
		FR 2253087 A1 27-06-1975	
		GB 1483804 A 24-08-1977	
		IT 1024955 B 20-07-1978	
		NL 7415727 A 05-06-1975	
		NO 744333 A 30-06-1975	
		SE 416058 B 24-11-1980	
		US 3990983 A 09-11-1976	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D3/20 C11D3/39 C11D17/00 C11D7/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2012/025740 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; CABIROL MARINE [DE]; GRAF NICOLE [DE]; PREU) 1. März 2012 (2012-03-01) Ansprüche Beispiele Seite 1, Zeile 6 - Seite 7, Zeile 5 -----	1-14
Y	DE 24 56 633 A1 (UNILEVER LTD) 5. Juni 1975 (1975-06-05) Ansprüche Beispiele Seite 1, Absatz 1 - Seite 5, Absatz 1 Seite 7, letzter Absatz - Seite 8, Absatz 1 -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, Patricia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/003431

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2012025740	A1	01-03-2012	AU	2011294884 A1	07-03-2013
			CA	2809551 A1	01-03-2012
			CN	103180426 A	26-06-2013
			EP	2609188 A1	03-07-2013
			JP	2013538268 A	10-10-2013
			US	2013199569 A1	08-08-2013
			WO	2012025740 A1	01-03-2012

DE 2456633	A1	05-06-1975	AT	358694 B	25-09-1980
			BE	822900 A1	03-06-1975
			CA	1033254 A1	20-06-1978
			CA	1033255 A1	20-06-1978
			CH	601474 A5	14-07-1978
			DE	2456633 A1	05-06-1975
			FR	2253087 A1	27-06-1975
			GB	1483804 A	24-08-1977
			IT	1024955 B	20-07-1978
			NL	7415727 A	05-06-1975
			NO	744333 A	30-06-1975
			SE	416058 B	24-11-1980
			US	3990983 A	09-11-1976
