

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 103 599 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **00125168.5**

(22) Anmeldetag: **18.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **27.11.1999 DE 19957262**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**

40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- **Schmiedel, Peter, Dr.**
40599 Düsseldorf (DE)
- **Veldman, Gerard**
6071 Swalmen (NL)
- **Gassenmeier, Thomas Otto, Dr.**
40229 Düsseldorf (DE)
- **Rybinski, Wolfgang von, Dr.**
40593 Düsseldorf (DE)
- **Härer, Jürgen, Dr.**
40593 Düsseldorf (DE)

(54) **Teilchenförmiger Klarspüler und maschinelle Geschirrspülmittel**

(57) Klarspülerpartikel zur Erzielung eines Klarspüleffektes in Haushaltsgeschirrspülmaschinen enthalten

a) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe, b) 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie c) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe, wobei die die Komponenten a, b

und ggf. c derart verdichtet sind, dass die Aktivstoffe der Komponente a und ggf. c zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorgegebenen Zeitraums im Reinigungsvorgang freigesetzt werden.

Die Teilchenförmigen Klarspüler eignen sich zur Inkorporation in pulverförmige Geschirrspülmittel.

EP 1 103 599 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft teilchenförmige Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie, 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe, sowie 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe, ein Verfahren zu dessen Herstellung und teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel (MGSM), die die Klarspülerpartikel enthalten.

[0002] Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so dass in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern. Neben Wasser und schwachschäumenden Niotensiden enthalten diese Klarspüler oft auch Hydrotrope, pH-Stellmittel wie Citronensäure oder belagsinhibierende Polymere.

[0003] Der Vorrattank in der Geschirrspülmaschine muß in regelmäßigen Abständen mit Klarspüler aufgefüllt werden, wobei eine Füllung je nach Maschinentyp für 10 bis 50 Spülgänge ausreicht. Wird das Auffüllen des Tanks vergessen, so werden insbesondere Gläser durch Kalkflecken und Beläge unansehnlich. Im Stand der Technik existieren daher einige Lösungsvorschläge, einen Klarspüler in das Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen zu integrieren. Diese Lösungsvorschläge sind an die Angebotsform des kompakten Formkörpers gebunden.

[0004] So beschreibt die europäische Patentanmeldung **EP-A-0 851 024** (Unilever) zweischichtige Reinigungsmitteltabletten, deren erste Schicht Peroxy-Bleichmittel, Builder und Enzym enthält, während die zweite Schicht Acidifizierungsmittel und ein kontinuierliches Medium mit einem Schmelzpunkt zwischen 55 und 70°C sowie Belagsinhibitoren enthält. Durch das hochschmelzende kontinuierliche Medium sollen die Säure(n) und Belagsinhibitor(en) verzögert freigesetzt werden und einen Klarspüleffekt bewirken. Pulverförmige maschinelle Geschirrspülmittel oder tensidhaltige Klarspülsysteme werden in dieser Schrift nicht erwähnt.

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Vorteile der kontrollierten Freisetzung von Inhaltsstoffen, insbesondere einen Klarspüleffekt, sowohl für pulverförmige Reinigungsmittel als auch für Granulate und Reiner-Formkörper nutzbar zu machen. Hierbei sollte auf aufwendige Verfahrensschritte wie Beschichtung oder Mehrfachcoating verzichtet werden können. Vielmehr sollte eine Angebotsform bereitgestellt werden, die sowohl separat als vom Verbraucher zu dosierender Klarspüler in fester Form als auch als Zumischkomponente zu pulverförmigen maschinellen Geschirrspülmitteln einsetzbar ist.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass sich Gemische aus Trägermaterialien, Aktivstoffen und optional weiteren Inhaltsstoffen, wie Enzymen, Farb- und Duftstoffen usw. sowie geeigneten Trägermaterialien und/oder Bindemitteln derart verdichtet werden können, dass die Aktivstoffe sowie die weiteren Inhaltsstoffe zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorbestimmten Zeitraumes freigesetzt werden.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein teilchenförmiger Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen, der

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe,
- b) 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie
- c) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Komponenten a und b und ggf. c derart verdichtet sind, dass die Aktivstoffe der Komponente a und ggf. die weiteren Inhaltsstoffe der Komponente c zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorbestimmten Zeitraumes im Reinigungsprozeß freigesetzt werden.

[0008] Die verzögerte Freisetzung der Aktivstoffe und ggf. weiterer Inhaltsstoffe zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorbestimmten Zeitraumes im Reinigungsprozeß erfolgt im teilchenförmigen Klarspüler gemäß der Erfindung durch das Einstellen der Festigkeit der Formkörper und in Abhängigkeit von der Menge und der Art der jeweiligen Komponenten, insbesondere des Bindemittels.

[0009] Ein beim maschinellen Geschirrspülen üblicher Verfahrensablauf ist, dass nach der eigentlichen Reinigung das Geschirr gespült und abschließend ein sog. Klarspülgang durchgeführt wird. Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich derart verdichten, dass die verdichteten Partikel im Hauptspülgang weitgehend unverändert bleiben bzw. nur aufweichen, quellen oder nur oberflächlich erodieren und im nachfolgenden Klarspülgang zerfallen und die Aktivsubstanzen, wie den Klarspüler und ggf. weitere Substanzen freisetzen. Das hier beschriebene Verfahren der verzö-

gerten Freisetzung kann auch als "retardierter Zerfall" bezeichnet werden.

[0010] Die in die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel einzuarbeitenden Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur (d.h. bei der Temperatur, bei der die Partikel hergestellt werden) sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen.

[0011] Die in den Klarspülerpartikeln enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann die Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

[0012] In bevorzugten Klarspülerpartikeln sind daher als Aktivstoffe ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren und/oder Cobuilder in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Partikelgewicht, enthalten.

[0013] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist/sind der bzw. die Aktivstoff (e) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0014] Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Auch sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen so herstellbar, dass im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freigesetzt wird und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken wirkungsvoller entfernt werden.

[0015] In bevorzugten teilchenförmigen Klarspülerpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0016] Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Auch die wichtigen Vertreter aus dieser Stoffgruppe werden weiter unten beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Klarspülerpartikel enthalten als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

[0017] Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel einarbeiten. Sämtliche weiter unten ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die Klarspülerpartikel resultieren Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind erfindungsgemäß beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

[0018] Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die Klarspülerpartikel einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z.B. Lipase) und Kalkseifendispersiermittel bewährt.

[0019] Die Trägermaterialien und/oder Bindemittel der Komponente b) können aus allen aus dem Stand der Technik bekannten Materialien ausgewählt werden, die zur Herstellung von verdichteten Partikeln geeignet sind. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß sie gleichzeitig als Trägerstoff für die Aktivstoffe und auch als Bindemittel in den erfindungsgemäßen Partikeln wirken können.

[0020] Als Trägermaterialien b) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage, die eine ausreichende Absorptionskapazität für den/die Aktivstoff(e) aufweisen. Man kann dabei Stoffe auch auswählen, die eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. Beispielsweise sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der festen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe einsetzbar, vorzugsweise der Zeolithe, Bentonite, Silicate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, sowie synthetischen Polymeren, wie z.B. quervernetzte Polycarboxylate, Polyvinylalkohole, und bei Raumtemperatur festen organischen Polycarbonsäuren. Auch natürliche oder halbsynthetische Polymere wie Stärkederivate und Cellulosederivate sind einsetzbar.

[0021] Die genannten bevorzugten Trägermaterialien werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0022] Als Bindemittel kommen eine Vielzahl von aus der Pharmazie bekannten Bindemitteln für Tabletten in Frage. Sie unterscheiden sich durch ihre Hydrophilie/Hydrophobie, ihre Löslichkeit und daraus resultierend durch ihre Bindewirkung unter dem Einfluß der Spülflotte. Insbesondere können Stoffe aus der Gruppe der Polyalkylenglycole und Polyoxyalkylenglycole unterschiedlichen Molekulargewichtes eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich Polyethylenglycole höheren Molekulargewichtes, die bei Raumtemperatur fest sind. Daneben sind auch andere Stoffe geeignet, wie z.B. Wachse, Paraffine, Fettsäuresalze (Seifen), insbesondere Stearate; Fettsäuren und Fettalkohole,

Fettsäureester, Cellulosederivate, Hydrokolloide, Mono-, Oligo-, oder Polysaccharide und Polymere Verbindungen (z. B. Polyacrylate) und Harze.

[0023] Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Klarspülpartikel weitere Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wie z. B. Enzyme, Farb- und Duftstoffen usw.

[0024] Die erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler lassen sich auf verschiedene Weise herstellen.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Klarspüler, enthaltend

a) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe,

b) 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie

d) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,

worin ein Gemisch aus den Komponenten a und b und ggf. c hergestellt wird und das Gemisch derart verdichtet wird, dass die Aktivstoffe der Komponente a und ggf. die weiteren Inhaltsstoffe der Komponente c zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorbestimmten Zeitraumes im Reinigungsgang freigesetzt werden.

[0026] Bezüglich der Inhaltsstoffe, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt und zu den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln verarbeitet werden, gilt analog das weiter oben Ausgeführte.

[0027] Auch hinsichtlich der Aktivsubstanzen gilt das weiter oben Gesagte. Als Aktivstoffe sind vorzugsweise einer oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside einschließlich Klarspültenside, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren und/oder Cobuilder enthalten.

[0028] Zur Durchführung des Verfahrens wird vorzugsweise zunächst eine Mischung, ggf. eine Schmelzmischung der Inhaltsstoffe einschließlich der ggf. vorhandenen weiteren Wirk- und Hilfsstoffe hergestellt. Für den Fall, dass die Aktivstoffe der Komponente a) bzw. Wirk- und h-haltsstoffe in flüssiger Form vorliegen, können diese zunächst auf geeignete Trägermaterialien aufgebracht und falls erforderlich mit Bindemittel vermischt werden. Anschließend wird die erhaltene Mischung erfindungsgemäß verdichtet. Das Verdichten kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verdichten in einer Tablettenpresse oder in einem Extruder durchgeführt. Das Verdichten in einer Tablettenpresse ist besonders bevorzugt, es können alle gängigen Pressentypen Verwendung finden, z.B. hydraulische Pressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen. Ein weiteres mögliches Verdichtungsverfahren stellt die Verarbeitung in Walzenpressen dar.

[0029] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung werden die Aktivstoffe zunächst in an sich bekannter Weise auf einen Trägerstoff aufgebracht und anschließend, ggf. in Gegenwart von weitere Komponenten und/oder Bindemitteln verdichtet. Das Aufbringen der Aktivstoffe auf das Trägermaterial kann in sämtlichen üblichen Mischvorrichtungen durchgeführt werden.

[0030] Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel können dem Verbraucher direkt an die Hand gegeben werden, so dass er sie zusätzlich bedarfsgerecht dem Reinigungsmittel zudosiert. Aufgrund dieses zusätzlichen Dosierschritts würden aber außer der festen Anbietersform und der Zugabe in das gleiche Dosierfach die Vorteile gegenüber flüssigen Klarspülmitteln minimiert. Bevorzugt ist es deshalb, die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel teilchenförmigen mit maschinellen Geschirrspülmitteln zu kombinieren.

[0031] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe, sowie einen erfindungsgemäßen teilchenförmigen Klarspüler in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel.

[0032] Die Inhaltsstoffe der maschinellen Geschirrspülmittel werden nachfolgend beschrieben. Zum Teil können diese auch als Aktivsubstanzen oder Trägermaterialien in den erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln enthalten sein.

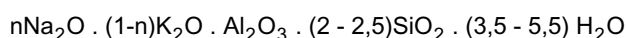
[0033] Die wichtigsten Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln sind Gerüststoffe. In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder die Phosphate. Die nachstehend genannten Gerüststoffe sind allesamt als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel geeignet, wie bereits weiter oben ausgeführt wurde.

[0034] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0035] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene

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

[0036] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



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

[0037] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0038] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0039] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

[0040] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

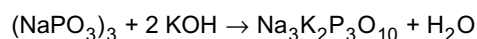
[0041] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0042] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³,

Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na₄P₂O₇ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K₄P₂O₇, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0043] Durch Kondensation des NaH₂PO₄ bzw. des KH₂PO₄ entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0044] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, Na₅P₃O₁₀ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H₂O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metallverbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, K₅P₃O₁₀ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung (> 23% P₂O₅, 25% K₂O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0045] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0046] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0047] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0048] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0049] Als Builder 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 copolymere 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 Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, 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 vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0057] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen, beispielsweise Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

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

[0058] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0059] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0060] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0061] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0062] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0063] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0064] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der Polymere sowie der Farb- und Duftstoffe wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Wichtige Vertreter aus den genannten Substanzklassen werden nachstehend beschrieben.

[0065] Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung, sind aber nicht ausgeschlossen. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside, wobei es wiederum bevorzugt ist, dass ein Teil, des insgesamt in den Reinigungsmitteln enthaltenen Tensids in den Klarspülerpartikeln enthalten ist. Dies ist besonders von Vorteil, da auf diese Weise teilchenförmige Geschirrspülmittel bereitgestellt werden können, die im Hauptspülgang ihre Reinigungsleistung entfalten und das Tensid aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang freisetzen. Die Anwesenheit von Tensiden im Klarspülgang eines maschinellen Geschirrspülverfahrens wirkt sich positiv auf den Glanz und die Verringerung von Kalkablagerungen aus.

[0066] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel nichtionische Tenside, insbesondere 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 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein 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] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet 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.

[0068] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

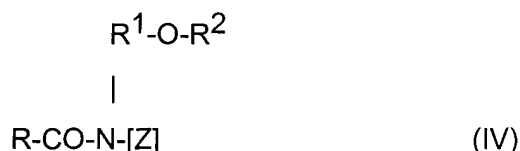
[0069] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0070] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0071] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IV),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0072] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0073] Neben den reinen nichtionischen Tensiden können selbstverständlich auch andere Stoffe aus der Gruppe der ionischen Tenside, beispielsweise der Anion- oder Kationtenside, in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln enthalten sein. Dabei können diese sowohl in dem Basis-Reinigungsmittel als auch in den Klarspülparkeln enthalten sein. Insbesondere können in den Klarspülparkeln Alkylsulfate enthalten sein.

[0074] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocyclohexandisäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0075] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet. Auch die genannten Bleichmittel können zur Erzielung einer "Nachbleiche" im Klarspülgang ganz oder teilweise über die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht werden.

[0076] Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der Klarspülerpartikel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylthyldiamin TAED, Tetraacetylthyldiamin TAMD und Tetraacetylhexyldiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0077] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Mor-

pholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0078] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0079] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), 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.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0080] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0081] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

[0082] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

[0083] Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0084] Die Duftstoffe können auch in die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel eingearbeitet werden, was zu einem

Dufteindruck beim Öffnen der Maschine (siehe oben) führt.

[0085] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0086] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0087] Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel sind von ihrer Zusammensetzung her so gestaltet, dass sie im Hauptspülgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße zerfallen. Hierdurch wird erreicht, dass die Aktivsubstanzen weitgehend erst im Klarspülgang freigesetzt werden und hier ihre Wirkung entfalten. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die Klarspülerpartikel beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen. Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Wird vom Verbraucher stark verunreinigtes Geschirr gespült, so muß dieser Siebeinsatz regelmäßig gereinigt werden, was aufgrund der leichten Zugänglichkeit und Herausnehmbarkeit problemlos möglich ist. Die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel sind nun hinsichtlich ihrer Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, dass sie den Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine auch nach dem Reinigungsgang, d.h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass sich im Klarspülgang Klarspülerpartikel in der Geschirrspülmaschine befinden, die Aktivsubstanz(en) freisetzen und den gewünschten Klarspüleffekt bringen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte teilchenförmige Klarspülerpartikel sind dadurch gekennzeichnet, dass der teilchenförmige Klarspüler Teilchengrößen zwischen 2 und 30 mm, vorzugsweise zwischen 2,5 und 25 mm und insbesondere zwischen 3 und 20 mm aufweist.

[0088] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Klarspülerpartikel üblichen pulverförmigen oder granulären Maschinengeschirrspülmitteln zugemischt.

[0089] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Klarspülerpartikel gemeinsam mit den Inhaltsstoffen der Maschinengeschirrspülmitteln zu einem Kombinationsprodukt aus Geschirrspülmittel und Klarspüler verarbeitet. Derartige Produkte stellen vorzugsweise sogenannte Formkörper, in Stand der Technik auch als Tabletten bezeichnet werden, dar.

[0090] Die Herstellung der Kombinationsprodukte kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In einer möglichen Ausführungsform werden die Formkörper und die Klarspülerpartikel separat hergestellt und anschließend miteinander verbunden, dabei können die Formkörper bereits für die Partikel vorgefertigte Aussparungen aufweisen. Das Verbinden kann beispielsweise durch einfaches Einlegen in die Aussparung oder Verkleben der beiden festen Komponenten erfolgen.

[0091] In einer weiteren Ausführungsform werden die Klarspülerpartikel oder das Vorgemisch dafür in einer geeigneten Tablettiervorrichtung mit dem Vorgemisch für das Geschirrspülmittel zu Formkörpern verarbeitet.

[0092] In den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln können die Klarspülerpartikel mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so dass insgesamt ein Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen Reinigungsmittel- und Klarspülerpartikeln besteht. Insbesondere, wenn die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel eingefärbt werden, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es für das Erscheinungsbild des Produkts, d.h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn die Klarspülerpartikel sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels. Hier sind erfin-

dungsgemäße teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die (ohne Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 pm, vorzugsweise zwischen 300 und 2500 pm und insbesondere zwischen 400 und 2000 µm aufweisen.

[0093] Der optische Reiz solcher Zusammensetzungen kann außer der Einfärbung der Klarspülerpartikel auch durch kontrastierende Einfärbung der Pulvermatrix oder durch die Form der Klarspülerpartikel erhöht werden. Da bei der Herstellung der Klarspülerpartikel auf technisch unkomplizierte Verfahren zurückgegriffen werden kann, ist es problemlos möglich, diese in den unterschiedlichsten Formen anzubieten. Neben der zylindrischen Partikelform, sind beispielsweise annähernd kugelförmige oder würfelförmige Klarspülerpartikel herstell- und einsetzbar. Auch andere geometrische Formen lassen sich realisieren. Spezielle Produktausgestaltungen können beispielsweise sternchenförmige Klarspülerpartikel enthalten. Auch Scheiben bzw. Formen, die als Grundfläche Pflanzen und Tierkörper, beispielsweise Baum, Blume, Blüte, Schaf, Fisch usw. zeigen, sind problemlos herstellbar. Interessante optische Anreize lassen sich auf diese Weise auch dadurch schaffen, dass man die Klarspülerpartikel in Form eines stilisierten Glases herstellt, um den Klarspüleffekt auch im Produkt optisch zu unterstreichen. Der Phantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt.

[0094] Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann - insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Klarspülerpartikeln und Reinigungsmittel-Matrix - einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Klarspülerpartikel dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0095] Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende Klarspülerpartikel enthält, in das Dosierfach seiner Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

[0096] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen. Ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger maschineller Geschirrspülmittel mit Klarspüleffekt, bei dem ein an sich bekanntes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel mit erfindungsgemäßen Klarspülerpartikeln vermischt wird, ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0097] Die weiter oben beschriebene gewünschte Zurückhaltung der Klarspülerpartikel in der Maschine auch bei Wasserwechseln läßt sich außer der oben genannten Vergrößerung der Klarspülerpartikel auch durch eine Verkleinerung der Löcher im Siebeinsatz realisieren. Auf diese Weise kann man maschinelle Geschirrspülmittel formulieren, die eine einheitliche mittlere Teilchengröße aufweisen, welche kleiner als beispielsweise 4 bis 12 mm ist. Hierzu wird dem erfindungsgemäßen Produkt, bei dem auch die Klarspülerpartikel geringere Teilchengrößen aufweisen, ein Siebeinsatz beigegeben, der den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Kit-of-parts, das ein erfindungsgemäßes pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel und einen Siebeinsatz für Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt.

[0098] Wie bereits erwähnt, erlaubt die erfindungsgemäße Kombination von Mittel und Siebeinsatz die Formulierung von Mitteln, in denen auch die Klarspülerpartikel geringere Teilchengrößen aufweisen. Erfindungsgemäße kits-of-parts, bei denen die Partikelgrößen des maschinellen Geschirrspülmittels (unter Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) im Bereich von 400 bis 2500 µm, vorzugsweise von 500 bis 1600 µm und insbesondere von 600 bis 1200 µm liegen, sind dabei bevorzugt.

[0099] Um Verstopfungen des beigelegten Siebeinsatzes durch Schmutzreste zu verhindern, sollte die Maschenweite bzw. Lochgröße nicht zu klein gewählt werden. Hier sind erfindungsgemäße kits-of-parts bevorzugt, bei denen die Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes 1 bis 4 mm beträgt und die Klarspülerpartikel größer sind als diese Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes.

[0100] Das erfindungsgemäße Kit-of-parts ist nicht auf die bestimmte Form des Siebeinsatzes beschränkt, bei dem dieser den in der Maschine befindlichen Einsatz ersetzt bzw. abdeckt. Es ist erfindungsgemäß auch möglich und bevorzugt, dem Kit-of-parts einen Siebeinsatz beizulegen, der die Form eines Körbchens aufweist, das in bekannter Weise in die Geschirrspülmaschine - beispielsweise an den Besteckkorb - eingehängt werden kann. Auf diese Weise ersetzt ein solchermaßen ausgestalteter Siebeinsatz die Dosierkammer, d.h. der Verbraucher dosiert das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel direkt in diesen Siebeinsatz, der im Reinigungs- und Klarspülgang in der vorstehend beschriebenen Weise wirkt.

Beispiele:

[0101] Das Trägermaterial wurde in das geschmolzene Klarspültensid eingearbeitet, bis das entstehende Compound eine granuläre Struktur aufwies. Anschließend wurde das Additiv eingearbeitet und die Mischung mit einer hydraulischen

schen Presse zu Preßlingen verpreßt.

Die Zusammensetzung des Gemisches (Gew.-%, bezogen auf das Gemisch) ist in der nachstehenden Tabelle angegeben:

	1	2
Polypore ¹ E200	20	-
Wasserglas	-	36
Poly Tergent SLF-18B-45 ²	47	37
PEG 35000	33	27

1 Träger, Allyl Methacrylat Crosspolymer (erhältlich von Chemdal Corp., USA)

2 Alkoholalkoxyolat der Firma Olin Chemicals, Erweichungspunkt 25-45°C

[0102] Die Masse der Preßlinge kann zwischen 0,5 g und 2 g betragen. Die Preßkraft wird dabei so gewählt, dass die Preßlinge im 65°C-Programm einer Spülmaschine am Ende des Klarspülganges zerfallen sind.

[0103] Im vorliegenden Beispiel wurden die Preßlinge in eine zylindrische Mulde in gewöhnliche MGSM-Reinigertabs eingesetzt.

[0104] Um zu zeigen, dass die erfindungsgemäße Tablette eine ausreichende Menge an Klarspültensid in den Klarspülgang transportiert, wurde in einem 65°C-Spülversuch mit der erfindungsgemäßen Tablette die Oberflächenspannung der Klarspüllauge gemessen. Es wurde ein Wert von 28 mN/m erhalten, also die mit dem eingesetzten Tensid maximal mögliche Erniedrigung der Oberflächenspannung

Patentansprüche

1. Teilchenförmiger Klarspüler für das maschinelle Geschirrspülen, enthaltend

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe,
- b) 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie
- c) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Komponenten a, b und ggf. c derart verdichtet sind, dass die Aktivstoffe der Komponente a und ggf. die weiteren Inhaltsstoffe der Komponente c zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorgegebenen Zeitraums im Reinigungsvorgang freigesetzt werden.

2. Teilchenförmiger Klarspüler nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Aktivstoffe Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren und/oder Builder in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Partikelgewicht, enthält.

3. Teilchenförmiger Klarspüler nach Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Aktivstoff Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, einer Menge bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthält.

4. Teilchenförmiger Klarspüler nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Tenside nichtionische Tenside, vorzugsweise alkoxylierte Alkohole, enthalten sind.

5. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Aktivsubstanz Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, enthält.

6. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyläthylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-

Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), enthält.

7. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bindemittel Polyethylenglykole, Paraffine, Wachse, Polymere Verbindungen (z.B. Polyacrylate), Hydrokolloide (z.B. Galaktomannan, Celluloseether), Mono-, Oligo- oder Polysaccharide und/oder Harze enthalten sind.
8. Teilchenförmiger Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Trägermaterialien Stoffe ausgewählt aus Zeolithen, Bentoniten, Silicaten, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Sulfaten, Phosphaten, synthetischen Polymeren, wie quervernetzten Polycarboxylaten, Polyvinylalkoholen, den bei Raumtemperatur festen Polycarbonsäuren oder natürliche oder halbsynthetische Polymere wie Stärke- oder Cellulose-derivate enthält.
9. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Klarspüler, enthaltend
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe,
 - b) 95 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien und/oder Bindemittel, sowie
 - c) 0 bis 10 Gew.-% weiterer Wirk- und Hilfsstoffe enthält,**dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten a und b und ggf. c derart verdichtet sind, dass die Aktivstoffe der Komponente a und ggf. die weiteren Inhaltsstoffe der Komponente c zu einem vorbestimmten Zeitpunkt oder während eines vorbestimmten Zeitraumes im Reinigungsgang freigesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verdichten der Teilchen in einer Presse oder durch Extrusion erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten a) auf die Komponente b aufgebracht und anschließend ggf. unter Zusatz weiterer Stoffe verdichtet werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu verdichtende Mischung als Aktivstoff einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren und/oder Cobuilder in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Partikelgewicht, enthält.
13. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Inhaltsstoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymere, Farb- und Duftstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen teilchenförmigen Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthält.
14. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der teilchenförmige Klarspüler Teilchengrößen zwischen 1 und 30 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 25 mm und insbesondere zwischen 2 und 20 mm aufweist.
15. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** es (ohne Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 300 und 2500 µm und insbesondere zwischen 400 und 2000 µm aufweist.
16. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Klarspülerpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 im Gemisch mit den weiteren für Maschinengeschirrspülmitteln üblichen Inhaltsstoffen enthält.
17. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Formkörper ist, der die Klarspülerpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und für Maschinengeschirrspülmittel übliche Inhaltsstoffe enthält.
18. Teilchenförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt vorliegt.

19. Kit-of-parts, **umfassend** ein pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18 und einen Siebeinsatz für Haushaltsgeschirrspülmaschinen.

20. Kit-of-parts nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße des maschinellen Geschirrspülmittels (unter Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) im Bereich von 400 bis 2500 μm , vorzugsweise von 500 bis 1600 μm und insbesondere von 600 bis 1200 μm liegen.

21. Kit-of-parts nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes 1 bis 4 mm beträgt und die Klarspülerpartikel größer sind als diese Maschenweite bzw. Lochgröße des Siebeinsatzes.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 5168

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	EP 0 851 024 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * Seite 12, Zeile 30 - Zeile 45 * * Beispiele 1,2 * * Seite 3, Zeile 9 - Zeile 11 * ----	1-20	C11D17/06 C11D17/00
P,X	WO 00 60047 A (HENKEL KGAA) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) * Ansprüche 1-24 * ----	1-21	
P,A	DE 199 14 363 A (HENKEL KGAA) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) * Ansprüche 1-17 * ----	1-21	
A	US 5 453 216 A (KELLETT GEORGE W) 26. September 1995 (1995-09-26) * Ansprüche 1-25 * * Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 35 * -----	1-5,7-9, 12,13,16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. Februar 2001	Prüfer Richards, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 5168

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-02-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0851024 A	01-07-1998	US 5783540 A CA 2223467 A	21-07-1998 23-06-1998
WO 0060047 A	12-10-2000	DE 19914364 A AU 4106700 A	05-10-2000 23-10-2000
DE 19914363 A	05-10-2000	AU 3430500 A WO 0060046 A	23-10-2000 12-10-2000
US 5453216 A	26-09-1995	AU 2398395 A WO 9529982 A	29-11-1995 09-11-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82