

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 195 429 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.04.2002 Patentblatt 2002/15

(51) Int Cl.7: **C11D 7/32**, C11D 3/28,
C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **01123093.5**

(22) Anmeldetag: **27.09.2001**

(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: **07.10.2000 DE 10049657**

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

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Sorg, Rainer**
47906 Kempen (DE)
- **Bayersdörfer, Rolf, Dr.**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Wick, Wolfgang**
41542 Dormagen (DE)
- **Baumann, Melanie**
47178 Duisburg (DE)
- **Züchner, Lars, Dr.**
40591 Düsseldorf (DE)
- **Schweinsberg, Matthias, Dr.**
40764 Langenfeld (DE)

(54) **Maschinelles Geschirreinigungsverfahren und maschinelle Geschirrspülmittel mit
verbessertem Korrosionsschutz**

(57) Die maschinelle Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung einer Reinigungsmittelzusammensetzung, welche Korrosionsschutzmittel und Tensid(e) enthält, lässt sich hin-

sichtlich der Leistung steigern, wenn das/die Korrosionsschutzmittel vor dem/den Tensid(en) in die Anwendungsflotte freigesetzt werden.

EP 1 195 429 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum maschinellen Reinigen von metallischen Oberflächen sowie die Verwendung dieser Mittel in haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen und ein Reinigungsverfahren unter Einsatz dieser Mittel.

[0002] Reinigungsmittelzusammensetzungen für die Reinigung verschmutzten Geschirrs in Geschirrspülmaschinen sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ein Nachteil, den diese Mittel oft aufweisen, ist allerdings die Reinigungsleistung an Metalloberflächen, beispielsweise angelaufenen Silberoberflächen. Da maschinelle Geschirrspülmittel sowohl hinsichtlich der zu behandelnden Substrate als auch hinsichtlich der auftretenden Verschmutzungen eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen müssen, werden bestimmte Aufgabenfelder nicht zur vollständigen Zufriedenheit des Anwenders gelöst. Im Falle der Reinigung von metallischen, insbesondere silbernen oder versilberten Oberflächen begnügt man sich daher meist mit dem Zusatz von Korrosionsinhibitoren, die ein weiteres Anlaufen verhindern, aber angelaufene Silberoberflächen nicht zu reinigen vermögen.

[0003] Für die Reinigung von Silber werden spezielle Reinigungsmittel angeboten, die zum Teil auch in Geschirrspülmaschinen anwendbar sind. In Anlehnung an die altbekannte Methode, die silbernen Gegenstände auf Aluminiumfolie zu legen und mit einer Elektrolytlösung zu bedecken, schlägt die **US 3,701,736** (Colgate) maschinelle Geschirrspülmittel (MGSM) vor, welche Buildersalze und mindestens 3,25 Gew.-% Aluminium in Form des reinen Metalls oder von Aluminiumlegierungen enthalten.

[0004] Ein ähnliches Produkt für die nicht-maschinelle Reinigung wird in der **EP 039 193** (Crown & Andrews) beschrieben.

[0005] Ein neuerer Ansatz für die Silberreinigung in Geschirrspülmaschinen geht aus der **WO98/51769** (Procter & Gamble) hervor. Nach der Lehre dieser Schrift sollen Silberreinigungsmittel eingesetzt werden, welche alkalischen Elektrolyt, Metall sowie jeweils mindestens 1 Gew.-% Builder und nichtionisches Tensid enthalten. Das Metall muß dabei ein negativeres Standardpotential als Silber aufweisen. Die Mittel können auch als Komponente in herkömmliche MGSM inkorporiert werden. Ein maschinelles Silberreinigungsverfahren wird in dieser Schrift ebenfalls beansprucht. Die Lösungsvorschläge des Standes der Technik besitzen den Nachteil, daß sie nur als reine Reinigungsmittel für metallische Gegenstände (nachfolgend kurz als Silberreinigungsmittel bezeichnet) benutzt werden können. Da der Verbraucher aber selten eine gesamte Spülmaschinenfüllung nur aus metallischen Oberflächen bereitstellt, muß die Maschine entweder teilbeladen laufen, oder man nimmt eine mangelhafte Reinigungsleistung an anderen Gegenständen, beispielsweise Auflaufformen, Tellern, Teetassen usw. in Kauf.

[0006] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsmittel bereitzustellen, das einerseits metallische Gegenstände gut reihigt und auch an angelaufenen Oberflächen eine gute Reinigungsleistung aufweist, das andererseits aber auch ein "vollwertiges" Reinigungsmittel für den normalen Mischbeladungszustand der Geschirrspülmaschine ist. Mit anderen Worten sollte ein Reinigungsmittel für Haushaltsgeschirrspülmaschinen bereitgestellt werden, das die Reinigungsleistung herkömmlicher Mittel erreicht und die Leistung an metallischen Oberflächen verbessert, so daß mit Spezialreinigern vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Aus Kostengründen sollten diese Ergebnisse mit gleichem oder reduziertem Einsatz an Korrosionsinhibitoren erzielt werden.

[0007] Es wurde nun gefunden, daß die Zeitpunkte der Freisetzung einzelner Inhaltsstoffe einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Mittels haben. Dabei kommt es darauf an, daß vorhandene Korrosionsinhibitoren (nachfolgend auch als "Silberschutzmittel" bezeichnet) in möglichst tensidarmen Lösungen zur Anwendung gelangen. Enthalten maschinelle Geschirrspülmittel Tenside, so sollten diese erst nach den Korrosionsinhibitoren in die Anwendungsflotte freigesetzt werden. Dabei sind die positiven Effekte umso ausgeprägter, je tensidärmer die Flotte bei der Einwirkung der Silberschutzmittel ist. Erfindungsgemäße Mittel lassen sich daher entweder tensidarm bzw. völlig tensidfrei formulieren, oder weisen Konfektionierungsmaßnahmen auf, um die geregelte Freisetzung der einzelnen Verbindungsklassen zu gewährleisten.

[0008] In einer ersten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung einer Reinigungsmittelzusammensetzung, welche Korrosionsschutzmittel und Tensid(e) enthält, wobei das/die Korrosionsschutzmittel vor dem/den Tensid(en) in die Anwendungsflotte freigesetzt werden.

Diese Ausführungsform berücksichtigt, daß Tenside Bestandteil der meisten maschinellen Geschirrspülmittel sind und ihr Einsatz aus den unterschiedlichsten Gründen gewünscht sein kann. Entsprechende erfindungsgemäße Mittel (siehe weiter unten) enthalten Vertreter beider Substanzklassen (Korrosionsinhibitoren und Tenside) und verfügen über geeignete Maßnahmen, um die vorstehend genannte Freisetzungsreihenfolge zu verwirklichen.

[0009] Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren umfaßt die Freisetzung von Korrosionsinhibitor in eine tensidfreie Umgebung und die zeitlich nachgeordnete Freisetzung von Tensid(en) in die Anwendungsflotte. In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, das durch die Schritte

- a) Kontaktieren des Geschirrs mit einer wäßrigen Anwendungsflotte, welche Korrosionsschutzmittel enthält und frei von Tensid(en) ist;
 b) Kontaktieren des Geschirrs mit einer wäßrigen Anwendungsflotte, welche Tensid(e) enthält;
 c) optionales Klarspülen und Trocknen des Geschirrs,

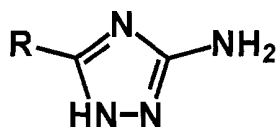
gekennzeichnet ist.

[0010] Die wäßrige Anwendungsflotte, die für Schritt a) des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens benötigt wird, entsteht in der Haushaltsgeschirrspülmaschine durch Zugabe von Wasser in den Innenraum, in dem sich neben dem verschmutztem Geschirr eine Reinigungsmittelzusammensetzung befindet, welche Korrosionsschutzmittel enthält. Enthält diese Reinigungsmittelzusammensetzung neben dem/den Korrosionsschutzmittel(n) als Inhaltsstoff(e) Tensid(e), so werden diese durch geeignete Maßnahmen vor frühzeitiger Freisetzung geschützt, um eine tensidfreie Anwendungsflotte für Schritt a) zu gewährleisten. Die Konzentration des/der Korrosionsschutzmittel(s) in der Anwendungsflotte richtet sich einerseits nach der Wassermenge, die in die Geschirrspülmaschine einfließt, andererseits nach der Menge an Reinigungsmittelzusammensetzung und der Konzentration der Korrosionsschutzmittel hierin. In erfindungsgemäß bevorzugten Reinigungsverfahren beträgt die Konzentration des/der Korrosionsschutzmittel(s) in der Anwendungsflotte 0,0001 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 g/l, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,25 g/l und insbesondere 0,005 bis 0,1 g/l.

[0011] Im erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren können sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Korrosionsinhibitoren zur Anwendung kommen, 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. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die Anwendungsflotte ein oder mehrere Korrosionsschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe enthält, wobei Benzotriazole und/oder Alkylaminotriazole bevorzugt sind, sind daher bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0012] Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus 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(ammin)-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.

[0013] Unter den bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren angewendeten Korrosionsinhibitoren aus den Gruppen der Benzotriazole bzw. Alkylaminotriazole sind wiederum in 5-Stellung substituierte 1,2,4-triazole besonders bevorzugt. Erfindungsgemäße Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Anwendungsflotte in 5-Stellung substituierte 3-Amino-1,2,4-triazole der Formel (I) bzw. deren Gemische und/oder deren Salze, bevorzugt mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schwefliger Säure, organischen Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen-, Bernsteinsäure bzw. deren Gemische enthält



(I),

in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine gegebenenfalls durch Hydroxy-, primäre, sekundäre, tertiäre Aminogruppen, Alkoxy-, Alkylthio- oder Thiolgruppen substituierte Aryl-, Furyl-, Tetrahydrofuryl, Thienyl-, Pyridyl-, Pyrrolidiny-, 5-Oxo-2-pyrrolidiny-, Pyrrol-, Imidazolyl-, Pyrimidylgruppe steht, sind daher ebenfalls besonders bevorzugt.

[0014] In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren sind die in 5-Stellung substituierten 3-Amino-1,2,4-triazole ausgewählt aus der Gruppe der 5-Propyl-, -Butyl-, -Pentyl-, -Heptyl-, -Octyl-, -Nonyl-, -Decyl-,

-Undecyl-, -Dodecyl-, -Isononyl-, -Versatic-10-säurealkyl-, -Phenyl-, -p-Tolyl-, -(4-tert. Butylphenyl)-, -(4-Methoxyphenyl)-, -(2-, -3-, -4-Pyridyl)-, -(2-Thienyl)-, -(5-Methyl-2-furyl)-, -(5-Oxo-2-pyrrolidinyl)-3-amino-1,2,4-triazole.

[0015] Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

[0016] Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind wie bereits erwähnt Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen-, Bernsteinsäure. In Geschirrspülmitteln werden die Alkyl-amino-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze üblicherweise in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Diese Mengen führen unter haushaltsüblichen Bedingungen zu den vorstehend genannten Konzentrationen in der Anwendungsflotte.

[0017] Neben dem/den Korrosionsschutzmittel(n) kann die Anwendungsflotte im ersten Teilschritt des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens selbstverständlich noch andere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei Tensid(e) erfindungsgemäß in diesem Schritt nicht zugegen sind. Als weitere mögliche Inhaltsstoffe der Anwendungsflotte im ersten Verfahrensschritt sind insbesondere Gerüststoffe, Cobuilder, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe usw. zu nennen. In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren enthält die Anwendungsflotte in Schritt a) neben dem/den Korrosionsinhibitor(en) Gerüststoffe und/oder Cobuilder, Polymere und/oder Komplexbildner. Bevorzugt ist es auch, wenn die Anwendungsflotte in Schritt a) frei von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren ist.

[0018] Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens werden die Geschirteile mit einer tensidhaltigen Reinigungsflotte kontaktiert, die selbstverständlich weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, wie beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Gerüststoffe, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe, usw., enthalten kann.

[0019] Als Tensidkomponente, die sich im zweiten Teilschritt in der Anwendungsflotte befindet, kommen anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside in Betracht, wobei nichtionische Tenside aufgrund ihres Schaumvermögens bevorzugt sind.

[0020] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0021] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0022] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0023] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0024] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren

Salze einzusetzen.

[0025] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0026] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

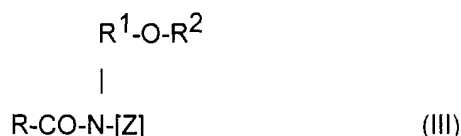
[0030] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0031] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



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.

[0032] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



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.

[0033] [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 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0034] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthält die Anwendungsflotte in Schritt b) des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens 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.

[0035] Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsverfahren, in denen die Anwendungsflotte in Schritt b) ein nichtionisches Tensid enthält, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Reinigungsverfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungsflotte in Schritt b) nichtionische (s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

[0036] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüberhinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0038] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradketigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0039] Demnach enthalten die Anwendungsflotten in Schritt b) besonders bevorzugter erfindungsgemäßer Reinigungsverfahren ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder

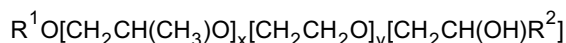
C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0040] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Reinigungsverfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungsflotte in Schritt b) ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0041] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

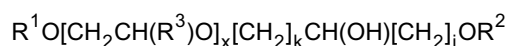
[0042] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0043] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Reinigungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungsflotte nichtionische Tenside der Formel



enthält, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

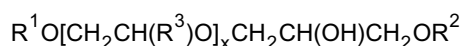
[0044] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0045] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³ = H) oder Propylenoxid- (R³ = CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

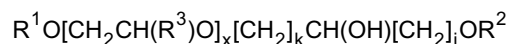
[0046] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



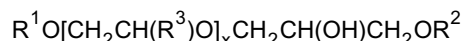
vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste

R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0047] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Reinigungsverfahren bevorzugt, bei denen die Anwendungsflotte in Schritt b) endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthält, in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0048] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Reinigungsverfahren bevorzugt, bei denen die Anwendungsflotte in Schritt b) Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e) und insbesondere nichtionische (s) Tensid(e) aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole enthalten.

[0049] Die weiteren Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, die sowohl Bestandteil der Reinigungsflotte in Schritt a) als auch in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens sein können, werden weiter unten bei der Beschreibung erfindungsgemäßer Mittel beschrieben.

[0050] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von tensidfreien wäßrigen Lösungen von Korrosionsschutzmitteln zur maschinellen Reinigung von Geschirr.

[0051] Wie bereits vorstehend erwähnt, läßt sich das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren unter anderem dadurch ausführen, daß man speziell konfektionierte Reinigungsmittel in eine Haushaltsgeschirrspülmaschine einbringt und ein Reinigungsprogramm ablaufen läßt. Im einfachsten Fall der erfindungsgemäßen Reinigung verzichtet man auf Tenside als intentionell zugesetzte Inhaltsstoffe in den Mitteln, wodurch im wesentlichen tensidfreie Anwendungsflotten erzielt und die erfindungsgemäßen Vorteile genutzt werden.

[0052] "Im wesentlichen tensidfrei" bedeutet, daß die Mittel frei von intentionell zugesetzten Tensiden sind. Durch Verunreinigung von Rohstoffen oder Herstellapparaten können jedoch geringe Mengen von Tensiden in Mittel gelangen, die diese bei der Anwendung in die Anwendungsflotte freisetzen. Auch kann durch vorhergehende Reinigungsgänge mit tensidhaltigen Reinigern ein Restgehalt an Tensiden an den Geschirrkörben oder den Sprüharmen der Geschirrspülmaschine anhaften, der die Anwendungsflotte eines nachfolgenden erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens geringfügig mit Tensiden verunreinigt.

[0053] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, das - bezogen auf sein Gewicht - maximal 0,5 Gew.-% Tensid(e) enthält.

[0054] Der Restgehalt an Tensiden im Mittel kann - wie bereits erwähnt - durch kontaminierte Herstellapparate oder durch Rohstoffe erfolgen, die geringe Mengen an Tensiden enthalten. So werden manche Rohstoffe unter Zusatz geringer Tensidmengen granuliert oder beschichtet, was zu einer Tensidbelastung des Produkts führt. In bevorzugten Ausführungsformen dieses teils der vorliegenden Erfindung achtet man aber bei der Auswahl der Rohstoffe und der Herstellapparate auf einen geringstmögliche Kontamination, so daß erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, die maximal 0,25 Gew.-%, vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,05 Gew.-% und insbesondere maximal 0,01 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels) Tenside enthalten. Insbesondere sind dabei erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die frei von Tensid(en) sind.

[0055] Eine weitere Möglichkeit, erfindungsgemäße Reinigungsverfahren durch Zugabe eines einzigen Mittels in die Geschirrspülmaschine zu ermöglichen besteht darin, die Mittel derart zu konfektionieren, daß die Korrosionsinhibitoren in die Anwendungsflotte freigesetzt werden, bevor die Tenside in das Anwendungsmedium freigesetzt werden. Dies kann durch eine Löseverzögerung der Tenside oder durch eine Lösebeschleunigung der Korrosionsinhibitoren erfolgen, wobei auch eine Kombination beider Möglichkeiten möglich ist. Daher sind sowohl maschinelle Geschirrspülmittel, die Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das/die Tensid(e) in löseverzögerter Form enthalten, als auch maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, die den/die Korrosionsinhibitor(en) in lösebeschleunigter Form enthalten, weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

[0056] Eine Löseverzögerung von Tensiden kann dabei beispielsweise durch Beschichtung von Tensidcompounds, durch alleinige Compoundierung oder durch Einbettung in löseverzögerte Matrices erfolgen. Eine Lösbeschleunigung von Korrosionsinhibitoren erfolgt beispielsweise durch Konfektionierung mit Desintegrationshilfsmitteln, Brausesystemen, Lösebeschleunigern (leicht löslichen Substanzen) usw.. Auch die physikalische Konfektionierung kann lösebeschleunigend oder verzögernd wirken, beispielsweise durch einen Geschirrspülmittelformkörper, welcher Tensid(e) enthält und auf seiner Oberfläche mit Korrosionsinhibitor(en) beschichtet bzw. "abgepudert" ist, die sich lösen, bevor der Formkörper in Lösung geht. Auch mehrphasige Formkörper, bei denen ganze Phasen löseverzögert sind (beispielsweise durch Inhaltsstoffe, durch hohen Preßdruck und damit hohe Verdichtung mit schlechterer Löslichkeit, durch Beschichtung usw.), während andere lösebeschleunigt sind (beispielsweise durch Einsatz von Desintegrationshilfsmitteln, durch niedrigen Preßdruck und damit geringe Verdichtung mit besser Löslichkeit usw.), sind zur Ausführung der erfindungsgemäßen Lehre problemlos herstellbar.

[0057] Vorzugsweise werden die Korrosionsinhibitoren freigesetzt und können ihre Wirkung über einen gewissen Zeitraum entfalten, bevor Tenside in die Flotte gelangen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das/die Tensid(e) ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert bzw. physikalisch konfektioniert ist/sind, daß diese(s) in der Reinigungsflotte nach einem Zeitraum t_1 von 10 s bis 5 min. zu höchstens 10% und nach t_1 plus 1 min. bis 30 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist, während der/die Korrosionsinhibitor(en) so compoundiert bzw. physikalisch konfektioniert ist/sind, daß diese(r) in der Reinigungsflotte nach einem Zeitraum t_1 von 10 s bis 5 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist/sind.

[0058] Diese erfindungsgemäßen Mittel führen zu den gewünschten Anwendungsflotten zur Durchführung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens in Haushaltsgeschirrspülmaschinen. Das Tensid bzw. die Tenside wird/werden vorzugsweise in einem Zeitraum t_1 von 10 s bis 5 min. und besonders bevorzugt von 1 min. bis 5 min. zu höchstens 10% und bevorzugt nach t_1 plus 5 min. bis 15 min. und besonders bevorzugt von t_1 plus 7 min. bis 10 min. zu mindestens 90% freigesetzt. Auf diese Weise gelangen die Tenside erst später in die Anwendungsflotte, während die Korrosionsinhibitoren schon in der Anwendungsflotte sind. Der Zeitpunkt t_1 kann dabei der Beginn des Spülgangs sein, bei speziell konfektionierten Mitteln (beispielsweise bei beschichteten Formkörpern) kann t_1 aber auch den Zeitpunkt der Auflösung der Konfektionierung (hier: Beschichtung) bedeuten. Entscheidend ist, daß ein festgelegter zeitlicher "Startpunkt" existiert, von dem ausgehend sich erst die Korrosionsinhibitoren und nachfolgend die Tenside in die Anwendungsflotte lösen. Die genaue Lage dieses Zeitpunkts t_1 im Spülprogramm ist dabei nicht von Bedeutung.

[0059] Um die Freisetzung der Tenside auf den erfindungsgemäß definierten Zeitraum einzustellen, hat es sich als geeignet erwiesen diese Mittel (bzw. sie enthaltende Compounds) mit Hüllmaterialien zu versehen, die sich in der Reinigungsflotte mit einer definierten Kinetik auflösen. Bevorzugt sind als Hüllmaterialien Fettalkohole oder Fettsäuren, die gegebenenfalls in Mischung mit anderen Hüllstoffen gemischt sein können. Beispielhaft sei hier eine Mischung aus Fettalkoholen und Aluminiumstearat genannt. Andere aus dem Stand der Technik bekannte Hüllmaterialien sind nachfolgend stichwortartig zusammengefaßt: Magnesiumsulfat und Natriumhexaphosphat, Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphate, Phosphonsäuren, Natriummetaborat und -Silikat, Wasserglas und Natriumpolyphosphat, Natriumsulfat, und -silikat, oder Natriumbicarbonat, Borax und Magnesiumsulfat, Borsäure, aber auch zum Teil organische Komponenten wie Fettderivate, Paraffine und Wachse (Schmelztemperatur der Verbindungen zwischen 25 und 90°C), Polyethylenglykole und Fettsäureester davon mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1.700, Kombinationen mit Magnesiumoxid, Vinylchlorid-Ethylencopolymeremulsionen oder Vinylchlorid-Ethylen-Methacrylat-copolymeremulsionen. Polycarboxylate oder andere wasserlösliche Polymere.

[0060] Das Aufbringen der Hüllmaterialien kann aus der Schmelze oder aus Lösungen oder Dispersionen erfolgen, wobei das Lösungs- bzw. Emulgiermittel durch Verdampfen entfernt wird. Auch ein Aufbringen als feines Pulver, beispielsweise durch elektrostatische Techniken, ist möglich, wenngleich diese Methode zu unregelmäßigen und schlecht haftenden Beschichtungen führt. Die Hüllmaterialien können dabei in Rühr-, Misch- und Granulierapparaten auf Partikel aufgebracht werden. Bevorzugt ist aber eine Aufbringung der Hüllmaterialien in einer Wirbelschicht, wobei gleichzeitig eine Größenklassierung der Teilchen erfolgen kann. Sollten die Hüllmaterialien unter bestimmten Umständen zu klebrigen Produkten führen, kann es sinnvoll sein, die umhüllten Partikel zusätzlich noch mit feinteiligen Stoffen zu beaufschlagen ("Abpudern"). Als Abpudermittel kommen sämtliche feinteiligen Stoffe in Frage, wobei auch andere Waschmittelbestandteile wie Buildersubstanzen verwendet werden können. Bevorzugt werden als zusätzliche Abpudermittel Zeolithe, Silikate, polymere Polycarboxylate, Carbonate, Citrate, Stärke, Cellulosederivate usw. benutzt. Auch ein Teil eines ggf. vorhandenen Puffersystems kann zur Abpudering eingesetzt werden.

Die Hüllmaterialien für tensidhaltige Teilchen werden in solchen Mengen eingesetzt, daß ein optimales Zusammenspiel der einzelnen Komponenten und somit eine exakt gesteuerte Freisetzung ermöglicht wird. Je nach dem Zeitraum, innerhalb dessen die Freisetzung weitgehend unterdrückt werden soll und je nach Größe der beschichteten Teilchen wird man die Menge an Hüllmaterial bemessen. Bevorzugte Ausführungsformen verwenden weniger als 20 Gew.-% Hüllmaterial, bezogen auf die Menge der beschichteten Teilchen, insbesondere sind weniger als 10 Gew.-% Hüllma-

terialien bevorzugt.

[0061] Neben der vorstehend beschriebenen stofflichen ("chemischen") Konfektionierung der Tenside zur Einstellung der definierten Freisetzung innerhalb eines bestimmten Zeitraums kann auch eine "physikalische" Konfektionierung vorgenommen werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen aus stofflichen und verfahrenstechnischen Maßnahmen zur erfindungsgemäßen Einstellung des Freisetzeitpunkts geeignet.

[0062] Eine bevorzugte "physikalische" Methode, um Tenside verzögert freizusetzen, besteht darin, sie in gegenüber den anderen Inhaltsstoffen schlechter löslicher Form bereitzustellen. Dies kann beispielsweise durch die Variation der Teilchengröße tensidhaltiger Partikel erreicht werden, da sich feinteilige Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe aufgrund der größeren Oberfläche schneller auflösen.

[0063] Auch die Kombination von unterschiedlich stark verdichteten Inhaltsstoffen ist ein bevorzugter Weg, unterschiedliche Löslichkeiten zu realisieren. So können beispielsweise pulverförmige Inhaltsstoffe mit stärker verdichteten, beispielsweise extrudierten, und damit langsamer löslichen Tensidpartikeln kombiniert werden.

[0064] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die "physikalische Löseverzögerung" innerhalb eines Formkörpers zu realisieren. Hierzu können Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, die aus mehreren Phasen bestehen, wobei eine Phase weniger stark verpreßt ist als eine andere Phase. Die leichter verpreßte Phase zerfällt im Reinigungsgang schneller in das vorher verpreßte Vorgemisch, wodurch die Löslichkeit gegenüber einer härter verpreßten Phase erhöht wird. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind hierbei Zweischichttablets, bei denen eine Schicht weicher verpreßt ist als die andere, wobei die härter verpreßte Schicht das/die Tensid(e) enthält. Alternativ kann die Retardierung einer Phase auch über einen niedrigeren Gehalt an einem in ihr enthaltenen Deintegrationshilfsmittel erreicht werden.

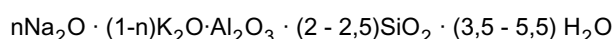
[0065] Neben der Zweischichttablette bietet sich auch ein System zweier separater Tabletten mit unterschiedlicher Zerfallszeit an, die z.B. in einem gemeinsamen Beutel verpackt sein können. Die Retardierung einer dieser Tabletten kann auf die gleiche Weise vorgenommen werden, wie oben bei der Zweischichttablette beschrieben.

[0066] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in der Regel einen oder mehrere Builder, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Letztere sind insbesondere in Reinigungsmitteltablets für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt einzusetzende Gerüststoffe. Die im folgenden genannten Gerüststoffe sind auch als Alkalisierungsmittel geeignet.

[0067] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaM}_x\text{Si}_y\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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.

[0068] 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, durch Übertrocknung oder durch Beschichtung 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, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0069] 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-Kristallat 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.

[0070] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0071] 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.

[0072] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

[0073] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), 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.

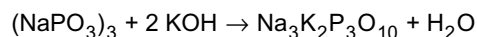
[0074] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° 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.

[0075] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ 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), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0076] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 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.

[0077] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° 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 Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripoly-

phosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0078] Diese können genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden eingesetzt werden; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0079] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0080] 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.

[0081] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0082] 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.

[0083] 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.

[0084] 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.

[0085] 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.

[0086] 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.-%.

[0087] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0088] 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.

[0089] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0090] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0091] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Po-

lyolcarbonsäuren, 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.

[0092] 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.

[0093] 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. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, z. B. ein am C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt.

[0094] 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.-%.

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0098] Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte erfindungsgemäße Mittel.

[0099] In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel organische und/oder insbesondere anorganische Bleichmittel.

[0100] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Es können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0101] Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln kann 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% betragen, wobei vorteilhafterweise Percarbonat oder Perboratmono- oder tetrahydrat eingesetzt wird.

[0102] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolyse-

bedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden.

[0103] 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 Tetraacetythylenldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (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 und acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 (Ausimont SPA) beschriebene 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, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626 (alle Procter & Gamble), WO 95/14759 (Warwick) und WO 95/17498 (Procter & Gamble) bekannt sind. Die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 (Degussa) beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 (Henkel) bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0104] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. 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 geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

[0105] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann als weitere übliche Inhaltsstoffe insbesondere Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, und weitere Hilfsstoffe, wie Schaumregulatoren, zusätzliche Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0106] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Mitteln 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 Verschmutzungen 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 Lipase-haltige 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.

[0107] 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. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Protease und/oder Amylase enthalten.

[0108] 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, Dimethylbenzylcarbinylacetat, 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 Riechstoff-

gemische 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, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0109] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen.

[0110] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen 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.

[0111] Die erfindungsgemäßen Mittel können in sämtlichen bekannten Angebotsformen bereitgestellt werden, wobei insbesondere pulverförmige Reiniger und Reinigungsmitteltabletten besondere Bedeutung haben. Werden Reinigungsmitteltabletten hergestellt, so können diese Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, enthalten, um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern und die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

[0112] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei 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, Alginate oder Casein-Derivate.

[0113] Bevorzugte Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper 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. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0114] 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. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μ m. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

[0115] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

[0116] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompakter Form, 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 Formkörpergewicht.

[0117] Erfindungsgemäße Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

[0118] Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate bevorzugt sein.

[0119] In bevorzugten Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder-hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

[0120] Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0121] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

[0122] Unabhängig von der Angebotsform der erfindungsgemäßen Mittel sind Mittel bevorzugt, bei denen der Gehalt der Mittel an Korrosionsinhibitor 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt.

Patentansprüche

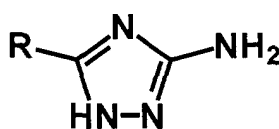
1. Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine unter Verwendung einer Reinigungsmittelzusammensetzung, welche Korrosionsschutzmittel und Tensid(e) enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die Korrosionsschutzmittel vor dem/den Tensid(en) in die Anwendungsflotte freigesetzt werden.

2. Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine, **gekennzeichnet durch** die Schritte

a) Kontaktieren des Geschirrs mit einer wäßrigen Anwendungsflotte, welche Korrosionsschutzmittel enthält und frei von Tensid(en) ist;

- b) Kontaktieren des Geschirrs mit einer wäßrigen Anwendungsflotte, welche Tensid(e) enthält;
- c) optionales Klarspülen und Trocknen des Geschirrs.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration des/der Korrosionsschutzmittel(s) in der Anwendungsflotte 0,0001 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 g/l, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,25 g/l und insbesondere 0,005 bis 0,1 g/l beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anwendungsflotte ein oder mehrere Korrosionsschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe enthält, wobei Benzotriazole und/oder Alkylaminotriazole bevorzugt sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anwendungsflotte in 5-Stellung substituierte 3-Amino-1,2,4-triazole der Formel (I) bzw. deren Gemische und/oder deren Salze, bevorzugt mit Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykoly-, Citronen-, Bernsteinsäure bzw. deren Gemische enthält



(I),

in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen oder eine gegebenenfalls durch Hydroxy-, primäre, sekundäre, tertiäre Aminogruppen, Alkoxy-, Alkylthio- oder Thiolgruppen substituierte Aryl-, Furyl-, Tetrahydrofuryl-, Thienyl-, Pyridyl-, Pyrrolidiny-, 5-Oxo-2-pyrrolidiny-, Pyrrol-, Imidazolyl-, Pyrimidylgruppe steht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die in 5-Stellung substituierten 3-Amino-1,2,4-triazole ausgewählt sind aus der Gruppe der 5-Propyl-, -Butyl-, -Pentyl-, -Heptyl-, -Octyl-, -Nonyl-, -Decyl-, -Undecyl-, -Dodecyl-, -Isononyl-, -Versatic-10-säurealkyl-, -Phenyl-, -p-Tolyl-, -(4-tert. Butylphenyl)-, -(4-Methoxyphenyl)-, -(2-, -3-, -4-Pyridyl)-, -(2-Thienyl)-, -(5-Methyl-2-furyl)-, -(5-Oxo-2-pyrrolidiny-) 3-amino-1,2,4-triazole.
7. Verwendung von tensidfreien wäßrigen Lösungen von Korrosionsschutzmitteln zur maschinellen Reinigung von Geschirr.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bezogen auf sein Gewicht - maximal 0,5 Gew.-% Tensid(e) enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es frei von Tensid(en) ist.
10. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das/die Tensid(e) in löseverzögerter Form enthält.
11. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** es den/die Korrosionsinhibitor(en) in lösebeschleunigter Form enthält.
12. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe, Korrosionsinhibitoren, Tenside sowie gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die Tensid(e) ganz oder teilweise mit einem Hüllmaterial beschichtet oder so compoundiert bzw. physikalisch konfektioniert ist/sind, daß diese(s) in der Reinigungsflotte nach einem Zeitraum t₁ von 10 s bis 5 min. zu höchstens 10% und nach t₁ plus 1 min. bis 30 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist, während der/die Korrosionsinhibitor(en) so compoundiert bzw. physi-

EP 1 195 429 A1

kalisch konfektioniert ist/sind, daß diese(r) in der Reinigungsflotte nach einem Zeitraum t_1 von 10 s bis 5 min. zu mindestens 90% freigesetzt ist/sind.

- 5 **13.** Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt der Mittel an Korrosionsinhibitor 0,001 bis 10 Gew.-% , vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 3093

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 2 335 434 A (MCBRIDE ROBERT LTD) 22. September 1999 (1999-09-22) * Seite 8, Zeile 21 - Zeile 30; Beispiel 1 *	8,10,12	C11D7/32 C11D3/28 C11D17/00
A	EP 0 928 828 A (HENKEL KGAA) 14. Juli 1999 (1999-07-14) * Ansprüche *	1-10	
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1973-01235U XP002187399 & JP 47 051562 B (LION FAT & OIL CO LTD) * Zusammenfassung *	10,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Januar 2002	Prüfer Grittern, A
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 03/02 (F04003)

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

EP 01 12 3093

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

15-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2335434 A	22-09-1999	KEINE	
EP 0928828 A	14-07-1999	DE 19758262 A1	08-07-1999
		EP 0928828 A1	14-07-1999
		US 6221820 B1	24-04-2001
JP 47051562 B		KEINE	

EPF FORM P0461

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