

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 363 986 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

14.12.2005 Patentblatt 2005/50

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2002/001757

(21) Anmeldenummer: **02706745.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **20.02.2002**

WO 2002/070640 (12.09.2002 Gazette 2002/37)

(54) **"3 in 1" GESCHIRRSPÜLMITTEL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN**

"3 IN 1" DISHWASHING AGENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

PRODUITS VAISSELLE "3 EN 1" ET PROCEDE DE FABRICATION DE CES PRODUITS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(30) Priorität: **01.03.2001 DE 10109799**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

26.11.2003 Patentblatt 2003/48

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)
- **RICHTER, Bernd**
42799 Leichlingen (DE)
- **BAYERSDÖRFER, Rolf**
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 451 508	EP-A- 0 851 022
DE-A- 3 743 739	DE-A- 19 516 957
DE-A- 19 934 704	US-A- 4 814 102

EP 1 363 986 B1

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

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, insbesondere solche Reinigungsmittel, die den Nutzen von Reinigungsmittel und Klarspüler in einem Produkt bereitstellen sowie die Herstellungsverfahren für solche Klarspül- und Reinigungsmittel sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

[0002] Die ältere deutsche Patentanmeldung **DE 100 32 612.9** offenbart die Verwendung von Copolymeren aus i) ungesättigten Carbonsäuren, ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren in maschinellen Geschirrspülmitteln. Klarspülmittel und maschinelle Geschirrspülmittel, die solche Polymere enthalten, werden dort ebenfalls beschrieben, wobei die Mittel in fester oder flüssiger Form, z.B. als Pulver, Granulate, Extrudate, Tabletten, Flüssigkeiten oder Gele bereitgestellt werden können.

[0003] Üblicherweise werden Polymere für die Wasch- und Reinigungsmittelindustrie in Form wäßriger Lösungen gehandelt, welche Konzentrationen zwischen 30 und 60 Gew.-% aufweisen. Diese Lösungen können in den üblichen Verarbeitungsschritten, beispielsweise der Granulation, direkt eingesetzt werden. Die in der DE 100 32 612.9 beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere lassen sich auf diese Weise nur äußerst unzulänglich verarbeiten, da die entsprechenden Lösungen stark klebrig sind und die Bildung homogener, rieselfähiger Gemische erschweren. Zudem neigen partikelförmige Produkte, in welche das Polymer aus seiner Lieferform eingearbeitet wurde, zu Verklumpung und damit niedriger Verbraucherakzeptanz, während tablettierte Produkte Probleme wie Nachhärtung und schlechte Auflöseeigenschaften aufweisen.

[0004] Dieses Problem wird in verbraucher- und spülprogrammoptimierten Angebotsformen, welche mehrere herkömmliche Produkte in sich vereinen, noch verstärkt. Um beispielsweise Reinigungsmittel-Produkte mit einer Klarspülleistung bereitzustellen, müssen große Mengen nichtionischer Tenside eingearbeitet werden. Solche Stoffe mit niedrigen Schmelz- und Erweichungspunkten sind ebenfalls nur äußerst schlecht einarbeitbar, so daß die zusätzliche Einarbeitung des Copolymers aus der Lieferform nahezu unmöglich wird. Die Einarbeitung größerer Mengen Sulfonsäuregruppen-haltiger Copolymere ist damit insbesondere in Gegenwart größerer Mengen leichtschmelzender Verbindungen ein Problem, das die Rezepturfreiheit stark einschränkt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein festes maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere in beliebigen Mengen enthalten kann, ohne daß es zu Produktproblemen wie Verklumpung, Nachhärtung oder schlechten Auflöseeigenschaften kommt. Zusätzlich sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, das die Einarbeitung der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere in maschinelle Geschirrspülmittel in beliebigen Mengen ermöglicht, ohne daß die Verfahrenssicherheit beeinträchtigt oder die Produktionsapparate nachhaltig verunreinigt werden.

[0006] Es wurde nun gefunden, daß sich die genannten Probleme lösen lassen, wenn die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere den Reinigungsmitteln in partikulärer Form beigegeben werden. Besonders vorteilhaft ist dabei überraschenderweise die Einarbeitung der Polymere innerhalb einer bestimmten Partikelgrößenverteilung. Auf diese Weise können hohe Polymermengen auch in Gegenwart großer Mengen leicht schmelz- oder erweichbarer Substanzen in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher in einer ersten Ausführungsform maschinelle Geschirrspülmittel, wie in dem Ansprüchen definiert.

[0008] Es folgt zunächst eine Beschreibung der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere und der Monomeren, aus denen sie aufgebaut sind:

[0009] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0010] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 R^3 = H$) bevorzugt.

[0011] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0012] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IIa, IIb und/oder IIc,



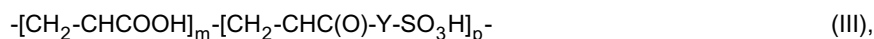
in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0013] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel IIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel IIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel IIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel IIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel IIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure. 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel IIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIa), 3-Sulfo-propylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel IIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel IIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel IIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel IIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0014] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0016] So sind beispielsweise erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel III



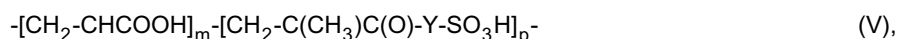
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind.

[0017] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, das ebenfalls mit Vorzug in die erfindungsgemäßen Mittel inkorporiert werden kann und Struktureinheiten der Formel IV

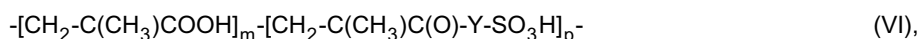


enthält, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0018] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. Copolymere, die

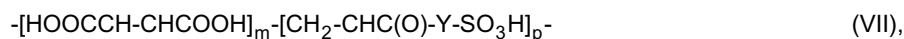


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, sind mit Vorzug in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, genau wie auch Copolymere, die Struktureinheiten der Formel VI

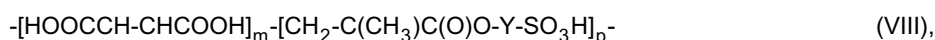


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0019] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0020] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Verwendungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt

[0021] Ferner geeignet sind auch Kombinationen der sulfonierten Copolymeren mit heteroatomhaltigen Polymeren bzw. Copolymeren, insbesondere solchen mit Amino- oder Phosphono-Gruppen. Hier sind erfindungsgemäße Mittel besonders bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-% homo- und/oder copolymere Polycarbonsäuren bzw. deren Salze und/oder heteroatomhaltige Polymeren/Copolymeren, insbesondere solche mit Amino oder Phosphono-Grup-

pen enthalten. Die Kombination mit amino- und/oder phosphonogruppenhaltigen Polymeren/Copolymeren ist vorteilhaft bei Buildersystemen, welche nur z.T. phosphatbasiert sind, z.B. Phosphat/Citrat-Mischsysteme.

[0022] Die Monomerenverteilung in den Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0023] Die Terpolymere enthalten 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0024] Die Molmasse der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol⁻¹ aufweisen.

[0025] Erfindungsgemäß werden die vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere in partikulärer Form eingesetzt. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Mittel die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere in Form diskreter, isolierbarer Partikel enthalten. Diese Partikel können vollständig aus den Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren bestehen oder sogenannte Compounds sein, welche zusätzlich andere Stoffe, beispielsweise Trägermaterialien, enthalten. Entscheidend für den Erfolg der Erfindung ist die partikuläre Form, die nur durch eine Zugabe als Feststoff während des Herstellprozesses erreicht wird (siehe unten). Die herkömmliche Einarbeitung der Lieferform der Polymere als Lösung führt zu einer Verteilung der Copolymere auf die Oberfläche aller anderen im Gemisch enthaltenen Partikel (vergleichbar einer "Beschichtung" aller Partikel mit Copolymer bzw. Copolymerlösung) und damit zu den vorstehend beschriebenen Problemen bei nachfolgender Verpackung und Lagerung bzw. bei der Verpressung zu Tabletten.

[0026] "In partikulärer Form" bedeutet also, daß die erfindungsgemäßen Mittel ein (gegebenenfalls zu Tabletten oder Phasen hiervon verpreßtes) Teilchengemisch aus einer Partikelvielfzahl (Gerüststoffe, optionale Bleichmittel, usw.) sind, in der die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere einen Bestandteil der Teilchenmatrix bilden.

[0027] In den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung genügen die Partikel der in den Mitteln enthaltenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere bestimmten Teilchengrößenkriterien. Mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers weisen Teilchengrößen oberhalb 200 µm auf.

[0028] Die Teilchengrößen bzw. die Erfüllung der Teilchengrößenkriterien läßt sich durch Sieben der Polymerpartikel in dem Fachmann bekannter Weise ermitteln. In anderen Worten heißt dies für die vorstehend beschriebenen Mittel, daß mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers auf Sieben mit einer Maschenweite von 200 µm liegenbleiben.

[0029] Vorzugsweise sind die Polymerpartikel noch gröber, so daß beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers auf Sieben mit einer Maschenweite von 400 µm liegenbleiben.

[0030] Aber auch nach oben ist der Partikelgrößenbereich vorzugsweise begrenzt. In besonders bevorzugten Mitteln weist das Polymer eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der maximal 60 Gew.-%, vorzugsweise maximal 50 Gew.-% und insbesondere maximal 40 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers auf Sieben mit einer Maschenweite von 800 µm liegenbleiben.

[0031] Grob- und Feinanteile liegen bevorzugt nur in untergeordnetem Maße vor, so daß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 15 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen unterhalb 200 µm oder oberhalb 1200 µm aufweisen.

[0032] Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers weisen vorzugsweise einen bestimmten Wassergehalt auf. Durch die Bereitstellung solcher in ihrem Wassergehalt kontrollierten Partikel lassen sich die erfindungsgemäßen Erfolge noch weiter steigern. Zu hohe Wassergehalte von Polymerpartikeln können beispielsweise durch Trocknung leicht und in dem Fachmann bekannter Weise erniedrigt werden. In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln beträgt der Wassergehalt der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Copolymer-Partikel. Der Wassergehalt der Polymerpartikel kann dabei in einfacher Weise durch Titration nach Karl Fischer bestimmt werden.

[0033] Auch das Schaftgewicht der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers liegt vorzugsweise innerhalb eines bestimmten Bereichs. Unter Schüttgewicht ist dabei das Gewicht einer losen Schüttung zu verstehen, also nicht das Stampfgewicht. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle

Geschirrspülmittel besonders bevorzugt, bei denen das Schüttgewicht der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers 550 bis 850 g/l, vorzugsweise 570 bis 800 g/l, besonders bevorzugt 590 bis 750 g/l und insbesondere 600 bis 720 g/l, beträgt.

[0034] Die Mengen, in denen das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) eingesetzt wird/werden, liegen zwischen 0,1 und 70 Gew.-%. jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Besonders bevorzugt sind hier erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%. vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

[0035] Besonders deutlich treten die erfindungsgemäßen Vorteile hervor, wenn die erfindungsgemäßen Mittel "klebrige" Stoffe enthalten, insbesondere also solche Stoffe, die unterhalb der Anwendungstemperatur der Mittel schmelzen bzw. erweichen und so bei der Herstellung, beim Transport und bei der Lagerung zu den eingangs erwähnten Problemen führen können. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Inhaltsstoffe mit einem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt unterhalb von 60°C enthalten, wobei nichtionische(s) Tensid(e) bevorzugt ist/sind.

[0036] Solche Inhaltsstoffe mit Schmelz- bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 60°C können aus einer Vielzahl von Substanzklassen stammen. Viele dieser Inhaltsstoffe zeigen keinen scharf definierten Schmelzpunkt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich. Dieser liegt bei den vorstehend beschriebenen bevorzugten Mitteln unterhalb von 60°C, wobei diese Grenze nicht die Breite des Schmelzbereichs bezeichnet, sondern nur sein "Lage". Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0037] Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperatur abhängige Konsistenz und Löslichkeit auf. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

[0038] Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

[0039] Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sasolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

[0040] Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthatat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLF (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearatpalmitat.

[0041] Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamantier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

[0042] Die vorstehend beschriebenen Wachse können zur verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang in die Mittel inkorporiert werden. Hierzu eignen sich beispielsweise auch sogenannte "Fettstoffe", die ebenfalls Schmelz- bzw. Erweichungspunkte unterhalb von 60°C aufweisen können.

[0043] Unter Fettstoffen werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20 °C) feste Stoffe aus der Gruppe der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäure-

gemische, Fettsäureester mit Alkanolen bzw. Diolen bzw. Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

[0044] Bevorzugte Reinigungsmittelkomponenten enthalten als Inhaltsstoff c) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäureester.

[0045] Als Fettalkohole werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1-Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pelargonalkohol), 1-Decanol (Caprinalalkohol), 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Laurylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Cetylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole oder Mischungen aus C₁₂₋₁₈-Alkoholen mit C₁₂₋₁₄-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C₁₆₋₁₈-Alkohole. Spezielle Beispiele für Alkohole, die als Komponente c) eingesetzt werden können, sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

[0046] Auch Fettsäuren sind Fettstoffe. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Spezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t, 12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Selbstverständlich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettsäurespaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C₁₈; 1 Gew.-% C₁₈), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C₁₈, 3 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C₁₆, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C₁₈, 10 Gew.-% C₁₈, 0,5 Gew.-% C₁₈), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C₁₈) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C₁₈, 45 Gew.-% C₁₈, 7 Gew.-% C₁₈).

[0047] Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- bzw. Diester von Fettsäuren mit bestimmten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole, die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht.

[0048] Die vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe werden im Regelfall nur dann eingesetzt, wenn bestimmte Wirkungen - z.B. die verzögerte Freisetzung von Inhaltsstoffen - damit erzielt werden sollen. Die erfindungsgemäßen Mittel können aber auch Stoffe mit Schmelz- oder Erweichungspunkten enthalten, welche im Regelfall in den Mitteln enthalten sind, um die Leistung der Mittel zu verbessern. Solche Stoffe sind insbesondere nichtionische Tenside.

[0049] Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt.

[0050] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als solche nichtionischen 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.

[0051] Als weitere nichtionischen Tenside können vorzugsweise propoxylierte und/oder butoxylierte Niotenside eingesetzt werden, wobei den gemischt alkoxylierten, vorteilhafterweise propoxylierten und ethoxylierten Niotensiden, besondere Bedeutung zukommt. Auch bei diesen Niotensiden beträgt die C-Kettenlänge im Alkylrest vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome, wobei C₉₋₁₁-Alkylresten, C₁₂₋₁₃-Alkylresten sowie C₁₆₋₁₈-Alkylresten besondere Bedeutung zukommt. Dabei sind insbesondere Niotenside bevorzugt, welche aus C₉₋₁₁- oder C₁₂₋₁₃-oxoalkoholen gewonnen wurden. Bei den bevorzugten Niotensiden werden durchschnittlich 1 bis 20 Mol Alkylenoxid (AO) pro Mol Alkohol eingesetzt, wobei AO für die Summe aus EO und PO steht. Besonders bevorzugte Niotenside dieser Gruppe enthalten 1 bis 5 Mol PO und 5 bis 15 Mol EO. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist ein mit 2 PO und 15 EO alkoxylierter C₁₂₋₂₀-Oxoalkohol, der unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 300 (BASF) erhältlich ist.

[0052] Anstelle von PO-Gruppen oder in Ergänzung hierzu können bevorzugte Niotenside auch Butylenoxidgruppen aufweisen. Hier sind die vorstehend genannten Alkylreste, insbesondere die Oxoalkoholreste, wiederum bevorzugt. Die Zahl der BO-Gruppen beträgt in bevorzugten Niotensiden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die Gesamtzahl an Alkylenoxidgruppen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 25 liegt. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 221 (BASF) erhältlich und lässt sich durch die Formel C₁₃₋₁₅-O-(EO)₉₋₁₀(BO)₁₋₂ beschreiben.

[0053] 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.

[0054] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0055] 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.

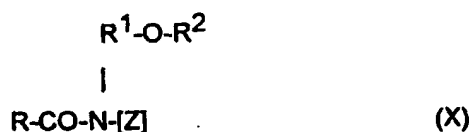
[0056] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



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.

[0057] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



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.

[0058] [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 dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestem in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0059] Es ist bei den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen besonders bevorzugt, daß sie ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 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, in Mengen von 5,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 6,0 bis 17,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6,5 bis 15 und insbesondere von 7,0 bis 12,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0060] 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.

[0061] 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 darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0062] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid 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. Entsprechende maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, 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), sind demnach bevorzugt.

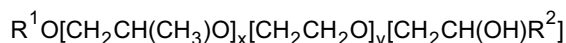
[0063] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradketigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0064] 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. Maschinelle Geschirrspülmittel, die 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, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereneinheiten 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.

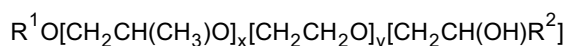
[0065] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid 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.

[0066] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0067] Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 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. Maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtionische Tenside der Formel



enthalten, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 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, sind daher bevorzugt.

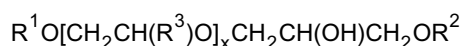
[0068] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 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 $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 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 R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

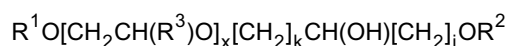
[0069] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt 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.

[0070] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

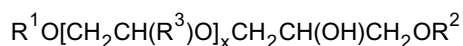


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0071] Zusammenfassend sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 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.

[0072] Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die einen Gehalt von

- a) 1,0 bis 4,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,0 bis 24,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole ("Hydroxymischether").

aufweisen.

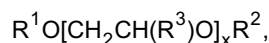
[0073] Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich für die maschinellen Geschirrspülmittel, welche die vorstehend genannten Mischungen enthalten, besonders C_{12-14} -Fettalkohole mit 5EO und 4PO und C_{12-18} -Fettalkohole mit durchschnittlich 9 EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere C_{12-18} -Fettalkohol-9 EO-Butylether, einsetzbar.

[0074] Tenside aus der Gruppe b) zeigen herausragende Klarspüleffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole. Sämtliche dort offenbarten Hydroxymischether sind ausnahmslos mit Vorzug als Tensid aus der Gruppe b) in den erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten.

[0075] Die Mengen, in denen die Tenside aus den Gruppen a) und b) in erfindungsgemäß bevorzugten Geschirrspülmitteln enthalten sein können, variieren je nach gewünschtem Produkt und liegen vorzugsweise innerhalb engerer Bereiche. Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

- a) 1,5 bis 3,5 Gew.%, vorzugsweise 1,75 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 2,5 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) 4,5 bis 20,0 Gew.%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew.-% und insbesondere 7,0 bis 10,0 Gew.-% nichtionischer Tenside aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole ("Hydroxymischether").

[0076] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel

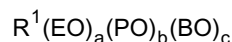


in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist, R^3 für -H oder Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, iso-Propyl, *n*-Butyl, isoButyl oder *tert*-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann. R^2 kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

[0077] Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen R^1 für einen C_{9-11} oder C_{11-15} -Alkylrest steht, $R^3 = H$ ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während R^2 vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(EO)_8-C$

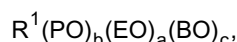
$(CH_3)_2CH_2CH_3$, $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$, $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$ beschreiben.

[0078] Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

[0079] Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

[0080] Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$, $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$, $C_{9-11}(EO)_8(BO)$ beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{1-2}$ ist kommerziell unter den Namen Plurafac® LF 221 erhältlich. Ein weiteres besonders bevorzugtes Tensid mit 10 EO und 2 BO ist unter dem Handelsnamen Genapol® 25 EB 102 verfügbar. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$.

[0081] Die Einbringung des/der nichtionischen Tensid(s/e) in die erfindungsgemäßen Mittel kann auf unterschiedliche Art erfolgen. Die Tenside können beispielsweise in geschmolzenem Zustand auf das ansonsten fertig konfektionierte Mittel aufgesprüht werden oder dem Mittel in Form von Compounds oder Tensid-Zubereitungsformen zugegeben werden.

[0082] Es folgt eine Beschreibung der weiteren Inhaltsstoffe, die in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln enthalten sein können, wobei die Geraststoffe als zwingender Inhaltsstoff a) eine besonders wichtige Rolle einnehmen.

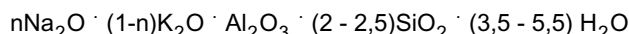
[0083] Die wichtigsten Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln sind Geraststoffe. In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Geraststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

[0084] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$, 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 $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt.

[0085] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0086] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen

der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



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

[0087] 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.

[0088] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (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.

[0089] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm⁻³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm⁻³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

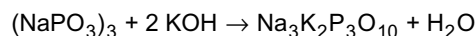
[0090] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm⁻³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0091] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0092] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0093] 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.

[0094] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O 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% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0095] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0096] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0097] 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.

[0098] 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 mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0099] 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.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.

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.-%.

[0103] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Mono-

mereinheiten, 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.

[0104] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0105] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0106] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0107] 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 saure- 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.

[0108] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0109] 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.-%.

[0110] 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.

[0111] 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.

[0112] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0113] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Tenside (siehe oben), der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der Polymere sowie der Farb- und Duftstoffe wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Wichtige Vertreter aus den genannten Substanzklassen werden nachstehend beschrieben.

[0114] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, e-Phthalimidoperoxycar-

pronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansaure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenyl-amidoperoxycapronsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren; 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0115] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor 5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet

[0116] Auch die genannten Bleichmittel können zur Erzielung einer "Nachbleiche" im Klarspülgang ganz oder teilweise über die erfindungsgemäßen Klarspülerpartikel in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht werden.

[0117] Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der Klarspülerpartikel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetyl-methylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHd, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosaureanhydrid ISA.

[0118] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0119] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt

[0120] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0121] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Ansammlungen 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, Pullulasen und Pektinasen.

[0122] 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.

[0123] 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 Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0124] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe in die erfindungsgemäßen Klar-spülerpartikel ist möglich und führt zu einem Dufterdruck beim Öffnen der Maschine (siehe oben).

[0125] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0126] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazote, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(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.

[0127] Die erfindungsgemäßen Mittel können direkt nach ihrer Herstellung verpackt und als teilchenförmige Reiniger verkauft werden. Es ist aber auch möglich, die Mittel zu Reinigungsmitteltabletten oder einzelnen Phasen hiervon zu verpressen, um dem Verbraucher die kompakte Angebotsform zur Verfügung stellen zu können. Maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrphasigen Tablette, bei der Gehalt der einzelnen Phasen an Sulfonsäuregruppen-haltigem Copolymer unterschiedlich ist, vorlie-

gen, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0128] Hier sind insbesondere mehrphasige Tabletten bevorzugt, wobei den Mehrschichttabletten aufgrund ihrer relativ einfachen Herstellbarkeit besondere Bedeutung zukommt. Die einzelnen Phasen eines solchen Formkörpers können im Rahmen der vorliegenden Erfindung unterschiedliche Raumformen aufweisen. Die einfachste Realisierungsmöglichkeit liegt dabei in zwei- oder mehrschichtigen Tabletten, wobei jede Schicht des Formkörpers eine Phase darstellt. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, mehrphasige Formkörper herzustellen, in denen einzelne Phasen die Form von Einlagerungen in (eine) andere Phase(n) aufweisen. Neben sogenannten "Ring-Kem-Tabletten" sind dabei beispielsweise Manteltabletten oder Kombinationen der genannten Ausführungsformen möglich.

[0129] Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasten") Kanten bevorzugt.

[0130] Anstelle des Schichtaufbaus lassen sich auch Formkörper herstellen, die die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere beinhalten. Hier hat es sich bewährt, Basisformkörper herzustellen, welche eine oder mehrere Kavität(en) aufweisen und die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere entweder bereits in die Basistablette oder in eine später einzubringende "Füllung" der Kavität einzubringen. Durch dieses Herstellungsverfahren ergeben sich bevorzugte mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die aus einem Basisformkörper, welcher eine Kavität aufweist, und einem mindestens teilweise in der Kavität enthaltenen Teil bestehen.

[0131] Die Kavität im verpreßten Teil solcher erfindungsgemäßen Formkörper kann dabei jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d.h. eine Öffnung an verschiedenen Seiten, beispielsweise an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist. Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

[0132] Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentrat eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d.h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

[0133] Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den "Lochformkörpern" können die erfindungsgemäßen Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasten") Kanten bevorzugt.

[0134] Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem

gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, mit wieviel weiterer Aktivsubstanz das verbleibende Hohlvolumen befüllt werden soll, kann die Größe der Kavität variieren.

[0135] Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht, beispielsweise oberhalb von 1000 kgdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 1025 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1050 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} .

[0136] Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um 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.

[0137] 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, Alginat oder Casein-Derivate.

[0138] 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.

[0139] Die erfindungsgemäßen Mittel 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.

[0140] 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 aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

[0141] In bevorzugten Reinigungsmittelformkörpern 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.

[0142] 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.-%).

[0143] 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.

[0144] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von maschinellen Geschirrspülmitteln, wie in den Ansprüchen definiert.

[0145] Bezüglich bevorzugter chemischer bzw. physikalischer Parameter der festen Polymer-Zubereitungsform kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden. Wie bereits weiter oben erwähnt, sind insbesondere Tabletten ein bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Ein weiterer Gegenstand betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen, wie in den Ansprüchen definiert.

[0146] Unabhängig davon, ob teilchenförmige oder tablettierte Mittel hergestellt werden, sind erfindungsgemäße

Verfahren bevorzugt, bei denen die Mischung aus Rohstoffen und/oder Compounds sowie fester Copolymer-Zubereitungsform, bezogen auf die Mischung, 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%. ganz besonders bevorzugt 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1 bis 15 Gew.-% an Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren enthält.

[0147] Die feste Copolymer-Zubereitungsform kann aus reinem Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymer bestehen. Es ist aber auch möglich, erfindungsgemäß eine feste Copolymer-Zubereitungsform einzusetzen, welche neben dem Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymer andere Inhaltsstoffe, beispielsweise Trägerstoffe, enthält. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die feste Copolymer-Zubereitungsform das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) in Mengen von mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 75 Gew.-% und insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feste Copolymer-Zubereitungsform, enthält

[0148] Weitere Inhaltsstoffe in solchen festen Copolymer-Zubereitungsformen können insbesondere Trägermaterialien sein, die vorzugsweise aus der Gruppe der vorstehend beschriebenen Gerüststoffe stammen. Auch beim Einsatz einer festen Copolymer-Zubereitungsform, welche nicht ausschließlich aus Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren (und Wasser) besteht, sind solche Zubereitungsformen bevorzugt, die bestimmten Kriterien hinsichtlich Partikelgröße, Wassergehalt und Schüttgewicht genügen. Für nähere Ausführungen kann hier auf die Beschreibung der erfindungsgemäßen Mittel verwiesen werden.

[0149] Zusammenfassend sind auch erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen, wobei besonders bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß maximal 20 Gew.%, vorzugsweise maximal 15 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform Teilchengrößen unterhalb 200 µm oder oberhalb 1200 µm aufweisen. Hinsichtlich des Wassergehalts sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Wassergehalt der Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform 3 bis 12 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Copolymer-Partikel, beträgt.

Patentansprüche

1. Festes maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) 1 bis 99,9 Gew.-% Gerüststoff(e),
- b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) 5 bis 95 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 5 bis 95 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren,

dadurch gekennzeichnet, daß es das Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymer in partikulärer Form enthält und mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

2. Festes maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

- c) 1 bis 99,9 Gew.-% Gerüststoff(e),
- d) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) 20 bis 85 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 10 bis 60 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) 5 bis 30 Gew.-% weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren,

dadurch gekennzeichnet, daß es das Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymer in partikulärer Form enthält und mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 15 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen copolymers Teilchengrößen unterhalb 200 µm oder oberhalb 1200 µm aufweisen.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Wassergehalt der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Copolymer-Partikel, beträgt.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Schüttgewicht der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers 550 bis 850 g/l, vorzugsweise 570 bis 800 g/l, besonders bevorzugt 590 bis 750 g/l und insbesondere 600 bis 720 g/l, beträgt.

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthält.

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Inhaltsstoffe mit einem Schmelz- bzw. Enweichungspunkt unterhalb von 60°C enthält, wobei nichtionische(s) Tensid(e) bevorzugt ist/sind.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in Form einer Tablette, vorzugsweise in Form einer mehrphasigen Tablette, bei der Gehalt der einzelnen Phasen an Sulfonsäuregruppen-haltigem Copolymer unterschiedlich ist, vorliegt.

10. Verfahren zur Herstellung von festen maschinellen Geschirrspülmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine feste Polymer-Zubereitungsform eines Copolymers aus

- i) 5 bis 95 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 5 bis 95 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren,

mit weiteren Rohstoffen und/oder Compounds zum maschinellen Geschirrspülmittel vermischt, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

11. Verfahren zur Herstellung von festen maschinellen Geschirrspülmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine feste Polymer-Zubereitungsform eines Copolymers aus

- i) 20 bis 85 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 10 bis 60 Gew.-% Sulfonsäuregruppe-haltigen Monomeren
- iii) 5 bis 30 Gew.-% weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren,

mit weiteren Rohstoffen und/oder Compounds zum maschinellen Geschirrspülmittel vermischt, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

12. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine feste Polymer-Zubereitungsform eines Copolymers aus

- i) 5 bis 95 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 5 bis 95 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren,

mit weiteren Rohstoffen und/oder Compounds vermischt und die Mischung anschließend zu Tabletten oder Phasen hiervon verpreßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, daß man eine feste Polymer-Zubereitungsform eines Copolymers aus

- i) 20 bis 85 Gew.-% ungesättigten Carbonsäuren
- ii) 10 bis 60 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) 5 bis 30 Gew.-% weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren,

mit weiteren Rohstoffen und/oder Compounds vermischt und die Mischung anschließend zu Tabletten oder Phasen hiervon verpreßt, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 50 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel des Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymers Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mischung aus Rohstoffen und/oder Compounds sowie fester Copolymer-Zubereitungsform, bezogen auf die Mischung, 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,75 bis 20 Gew.-% und Insbesondere 1 bis 15 Gew.-% an Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die feste Copolymer-Zubereitungsform das/die Sulfonsäuregruppen-haltige(n) Copolymer(e) in Mengen von mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 75 Gew.-% und insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die feste copolymer-Zubereitungsform, enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform Teilchengrößen oberhalb 200 µm aufweisen.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise maximal 15 Gew.-% und insbesondere maximal 10 Gew.-% der im Mittel enthaltenen Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform Teilchengrößen unterhalb 200 µm oder oberhalb 1200 µm aufweisen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Wassergehalt der Partikel der festen Copolymer-Zubereitungsform 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 11 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Copolymer-Partikel, beträgt.

Claims

1. Solid machine dishwashing agent comprising

- a) 1 to 99.9% by weight of builder(s),
- b) 0.1 to 70% by weight of copolymers of

- i) 5 to 95% by weight of unsaturated carboxylic acids
- ii) 5 to 95% by weight of monomers containing sulphonic acid groups

characterized in that it comprises the copolymer containing sulphonic acid groups in particulate form and at least 50% by weight of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 µm.

2. Solid machine dishwashing agent comprising

- c) 1 to 99.9% by weight of builder(s),
- d) 0.1 to 70% by weight of copolymers of

- i) 20 to 85% by weight of unsaturated carboxylic acids
- ii) 10 to 60% by weight of monomers containing sulphonic acid groups
- iii) 5 to 30% by weight of further ionic or nonionogenic monomers,

characterized in that it comprises the copolymer containing sulphonic acid groups in particulate form and at least 50% by weight of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle

sizes above 200 μm .

3. Machine dishwashing agent according to Claim 1 or 2, **characterized in that** at least 60% by weight, particularly preferably at least 75% by weight and in particular at least 90% by weight, of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 μm .

4. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** at most 20% by weight, preferably at most 15% by weight and in particular at most 10% by weight, of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes below 200 μm or above 1200 μm .

5. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the water content of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent is 3 to 12% by weight, preferably 4 to 11% by weight and in particular 5 to 10% by weight, in each case based on the copolymer particles.

6. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the bulk density of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent is 550 to 850 g/l, preferably 570 to 800 g/l, particularly preferably 590 to 750 g/l and in particular 600 to 720 g/l.

7. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** it comprises the copolymer (s) containing sulphonic acid groups in amounts of from 0.25 to 50% by weight, preferably from 0.5 to 35% by weight, particularly preferably from 0.75 to 20% by weight and in particular from 1 to 15% by weight.

8. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** it additionally comprises 2 to 40% by weight, preferably 3 to 30% by weight and in particular 5 to 20% by weight, of one or more ingredients with a melting or softening point below 60°C, where nonionic surfactant(s) is/are preferred.

9. Machine dishwashing agent according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** it is in the form of a tablet, preferably in the form of a multiphase tablet in which the content of copolymer containing sulphonic acid groups in the individual phases is different.

10. Method for the production of solid machine dishwashing agents, **characterized in that** a solid polymer preparation form of a copolymer of

i) 5 to 95% by weight of unsaturated carboxylic acids

ii) 5 to 95% by weight of monomers containing sulphonic acid groups

is mixed with further raw materials and/or compounds to give the machine dishwashing agent, **characterized in that** at least 50% by weight of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 μm .

11. Method for the production of solid machine dishwashing agents, **characterized in that** a solid polymer preparation form of a copolymer of

i) 20 to 85% by weight of unsaturated carboxylic acids

ii) 10 to 60% by weight of monomers containing sulphonic acid groups

iii) 5 to 30% by weight of further ionic or nonionogenic monomers,

is mixed with further raw materials and/or compounds to give the machine dishwashing agent, **characterized in that** at least 50% by weight of the particles of the copolymers containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 μm .

12. Method for the production of cleaner tablets for machine dishwashing, **characterized in that** a solid polymer preparation form of a copolymer of

i) 5 to 95% by weight of unsaturated carboxylic acids

ii) 5 to 95% by weight of monomers containing sulphonic acid groups

is mixed with further raw materials and/or compounds and the mixture is then compressed to give tablets or phases

thereof, **characterized in that** at least 50% by weight of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 μm .

5 **13.** Method for the production of cleaner tablets for machine dishwashing, **characterized in that** a solid polymer preparation form of a copolymer of

- i) 20 to 85% by weight of unsaturated carboxylic acids
- ii) 10 to 60% by weight of monomers containing sulphononic acid groups
- iii) 5 to 30% by weight of further ionic or nonionogenic monomers,

10 is mixed with further raw materials and/or compounds and the mixture is then compressed to give tablets or phases thereof, **characterized in that** at least 50% by weight of the particles of the copolymer containing sulphonic acid groups present in the agent have particle sizes above 200 μm

15 **14.** Method according to any of Claims 10 to 13, **characterized in that** the mixture of raw materials and/or compounds, and solid copolymer preparation form, based on the mixture, comprises 0.1 to 70% by weight, preferably 0.25 to 50% by weight, particularly preferably 0.5 to 35% by weight, very particularly preferably 0.75 to 20% by weight and in particular 1 to 15% by weight, of copolymers containing sulphonic acid groups.

20 **15.** Method according to any of Claims 10 to 14, **characterized in that** the solid copolymer preparation form comprises the copolymer(s) containing sulphononic acid groups in amounts of more than 50% by weight, preferably more than 60% by weight, particularly preferably more than 75% by weight and in particular more than 80% by weight, in each case based on the solid copolymer preparation form.

25 **16.** Method according to any of Claims 10 to 15, **characterized in that** at least 50% by weight, preferably at least 60% by weight, particularly preferably at least 75% by weight and in particular at least 90% by weight, of the particles of the solid copolymer preparation form have particle sizes above 200 μm .

30 **17.** Method according to any of Claims 10 to 16, **characterized in that** at most 20% by weight, preferably at most 15% by weight and in particular at most 10% by weight, of the particles of the solid copolymer preparation form present in the agent have particle sizes below 200 μm or above 1200 μm .

35 **18.** Method according to any of Claims 10 to 17, **characterized in that** the water content of the particles of the solid copolymer preparation form is 3 to 12% by weight, preferably 4 to 11% by weight and in particular 5 to 10% by weight, in each case based on the copolymer particles.

Revendications

40 **1.** Produit solide de lavage de la vaisselle à la machine, contenant

- a) de 1 à 99,9 % en poids de builder(s)
- b) de 0,1 à 70 % en poids de copolymères comprenant

- i) 5 à 95 % en poids d'acides carboxyliques insaturés
- ii) 5 à 95 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique,

50 **caractérisé en ce qu'il** contient le copolymère contenant des groupes acide sulfonique sous une forme particulière, et **en ce qu'au moins 50 %** en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent une taille particulière supérieure à 200 μm .

2. Produit solide de lavage de la vaisselle à la machine, contenant

- c) de 1 à 99,9 % en poids de builder(s)
- d) de 0,1 à 70 % en poids de copolymères comprenant

- i) 20 à 85 % en poids d'acides carboxyliques insaturés
- ii) 10 à 60 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique

iii) 5 à 30 % en poids d'autres monomères ioniques ou non ionogènes,

caractérisé en ce qu'il contient le copolymère contenant des groupes acide sulfonique sous une forme particulière, et **en ce qu'**au moins 50 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent une taille particulière supérieure à 200 µm.

3. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**au moins 60 % en poids, de façon particulièrement préférée au moins 75 % en poids et en particulier au moins 90 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent une taille particulière supérieure à 200 µm.

4. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**au maximum 20 % en poids, de préférence au maximum 15 % en poids et en particulier au maximum 10 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent une taille particulière inférieure à 200 µm ou supérieure à 1200 µm.

5. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la teneur en eau des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit est de 3 à 12 % en poids, de préférence de 4 à 11 % en poids et en particulier de 5 à 10 % en poids, toujours par rapport aux particules de copolymère.

6. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la densité apparente des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit est de 550 à 850 g/l, de préférence de 570 à 800 g/l, de façon particulièrement préférée de 590 à 750 g/l et en particulier de 600 à 720 g/l.

7. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient le ou les copolymère(s) contenant des groupes acide sulfonique en des quantités de 0,25 à 50 % en poids, de préférence de 0,5 à 35 % en poids, de façon particulièrement préférée de 0,75 à 20 % en poids et en particulier de 1 à 15 % en poids.

8. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre de 2 à 40 % en poids, de préférence de 3 à 30 % en poids et en particulier de 5 à 20 % en poids d'un ou de plusieurs constituants ayant un point de fusion, respectivement de ramollissement inférieur à 60 °C, où l'on trouve de préférence le ou les agent(s) tensioactif(s) non-ionique(s) étant préférés.

9. Produit de lavage de la vaisselle à la machine selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** se présente sous la forme d'un comprimé, de préférence sous la forme d'un comprimé à plusieurs phases, dans lequel la teneur des diverses phases en copolymère contenant des groupes acide sulfonique est différente.

10. Procédé de fabrication de produits solides de lavage de la vaisselle à la machine, **caractérisé en ce qu'on** mélange une forme de préparation polymère solide d'un copolymère comprenant

- i) 5 à 95 % en poids d'acides carboxyliques insaturés,
- ii) 5 à 95 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique,

avec d'autres matières premières et/ou compounds pour obtenir un produit de lavage de la vaisselle à la machine, **caractérisé en ce qu'**au moins 50 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent des tailles particulières supérieures à 200 µm.

11. Procédé de fabrication de produits solides de lavage de la vaisselle à la machine, **caractérisé en ce qu'on** mélange une forme de préparation polymère solide d'un copolymère comprenant

- i) 20 à 85 % en poids d'acides carboxyliques insaturés,
- ii) 10 à 60 % en poids de monomères contenant des groupes acides sulfonique,
- iii) 5 à 30 % en poids d'autres monomères ioniques ou non ionogènes,

avec d'autres matières premières et/ou compounds pour obtenir un produit de lavage de la vaisselle à la machine,

caractérisé en ce qu'au moins 50 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent des tailles particulières supérieures à 200 µm.

- 5 **12.** Procédé de fabrication de comprimés de produit de nettoyage pour le lavage de la vaisselle à la machine, **caractérisé en ce qu'**on mélange une forme de préparation polymère solide d'un copolymère comprenant

- i) 5 à 95 % en poids d'acides carboxyliques insaturés,
- ii) 5 à 95 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique,

10 avec d'autres matières premières et/ou compounds, puis **en ce qu'**on comprime le mélange pour obtenir des comprimés ou des phases de ces comprimés, **caractérisé en ce qu'**au moins 50 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent des tailles particulières supérieures à 200 µm.

- 15 **13.** Procédé de fabrication de comprimés de produit de nettoyage pour le lavage de la vaisselle à la machine, **caractérisé en ce qu'**on mélange une forme de préparation polymère solide d'un copolymère comprenant

- i) 20 à 85 % en poids d'acides carboxyliques insaturés,
- ii) 10 à 60 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique,
- 20 iii) 5 à 30 % en poids d'autres monomères ioniques ou non ionogènes,

25 avec d'autres matières premières et/ou compounds, puis **en ce qu'**on comprime le mélange pour obtenir des comprimés ou des phases de ces comprimés, **caractérisé en ce qu'**au moins 50 % en poids des particules du copolymère contenant des groupes acide sulfonique contenues dans le produit présentent des tailles particulières supérieures à 200 µm.

- 30 **14.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, **caractérisé en ce que** le mélange de matières premières et/ou de compounds ainsi que la forme de préparation copolymère solide contient, par rapport au mélange, de 0,1 à 70 % en poids, de préférence de 0,25 à 50 % en poids, de façon particulièrement préférée de 0,5 à 35 % en poids, de façon tout particulièrement préférée de 0,75 à 20 % en poids et en particulier de 1 à 15 % en poids de copolymères contenant des groupes acide sulfonique.

- 35 **15.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, **caractérisé en ce que** la forme de préparation copolymère solide contient le ou les copolymère(s) contenant des groupes acide sulfonique à des quantités supérieures à 50 % en poids, de préférence supérieures à 60 % en poids, de façon particulièrement préférée supérieures à 75 % en poids et en particulier supérieures à 80 % en poids, toujours par rapport à la forme de préparation copolymère solide.

- 40 **16.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 15, **caractérisé en ce qu'**au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, de façon particulièrement préférée au moins 75 % en poids et en particulier au moins 90 % en poids des particules de la forme de préparation copolymère solide présentent des tailles particulières supérieures à 200 µm.

- 45 **17.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, **caractérisé en ce qu'**au maximum 20 % en poids, de préférence au maximum 15 % en poids et en particulier au maximum 10 % en poids des particules de la forme de préparation copolymère solide contenues dans le produit présentent des tailles particulières inférieures à 200 µm ou supérieures à 1200 µm.

- 50 **18.** Procédé selon l'une des revendications 10 à 17, **caractérisé en ce que** la teneur en eau des particules de la forme de préparation copolymère solide s'élève à 3 à 12 % en poids, de préférence à 4 à 11 % en poids et en particulier à 5 à 10 % en poids, toujours par rapport aux particules de copolymère.