

(19)



(11)

EP 1 373 451 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
16.12.2009 Patentblatt 2009/51

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02719733.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/000836

(22) Anmeldetag: **25.01.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/064719 (22.08.2002 Gazette 2002/34)

(54) **COPOLYMERE ZUR VERHINDERUNG VON GLASKORROSION**

COPOLYMERS THAT PREVENT GLASS FROM CORRODING

COPOLYMERES POUR EMPECHER LA CORROSION DU VERRE

(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: **01.02.2001 DE 10104469**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.2004 Patentblatt 2004/01

(73) Patentinhaber: **BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **KISTENMACHER, Axel
67098 Bad Dürkheim (DE)**
• **NIED, Stephan
67374 Hanhofen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 462 829 EP-A- 0 630 965
EP-A- 0 768 370 WO-A-98/02515
DE-A- 19 608 044 US-A- 5 443 768
US-A- 5 719 112

EP 1 373 451 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten, im Text spezifizierten Copolymeren in Reinigerformulierungen zur Verhinderung der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen.

[0002] Das Reinigen von Gläsern oder sonstigem Glasgeschirr wie Tellern oder Schüsseln in Geschirrspülmaschinen bereitet in zweierlei Hinsicht Probleme. Einerseits ist eine Film- und Fleckenbildung auf dem Glasspülgut zu beobachten, die insbesondere durch unvollständiges Entfernen fettiger oder öligter Nahrungsmittelreste von den betreffenden Glasgegenständen während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen verursacht wird. Diese Film- und Fleckenbildung kann nach jedem Spülvorgang an jeweils unterschiedlichen Stellen der gespülten Glasgegenstände auftreten. Da es sich hierbei um einen reversiblen Prozess handelt, kann die Film- und Fleckenbildung relativ einfach, zum Beispiel manuell unter Zuhilfenahme eines Spültuches, wieder von den betroffenen Glasgegenständen entfernt werden.

[0003] Der zweite unerwünschte Nebeneffekt des Reinigungsvorganges von Glasgegenständen in Geschirrspülmaschinen ist die Glaskorrosion, die insbesondere nach mehrmaligem Spülen auftritt. Bei der Glaskorrosion handelt es sich im Gegensatz zur Film- und Fleckenbildung um einen irreversiblen Prozess. Einmal von der Glaskorrosion betroffene Bereiche der Glasgegenstände können nicht mehr in ihren ursprünglichen Zustand versetzt werden.

[0004] Häufig auftretende Korrosionsphänomene sind irisierende Verfärbungen, flächen- und ringförmige Trübungen und Riefenbildung. Das Auftreten von Glaskorrosionsphänomenen ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig, unter anderem von der Glassorte, der Glasverarbeitung, der Reinigerzusammensetzung und der Reinigungstemperatur. Der makroskopisch sichtbaren Glaskorrosion liegt meist ein ungleichmäßiger Abtrag des Silikatnetzwerkes zugrunde. Allerdings wurden bei Reinigerzusammensetzungen mit einem hohen Anteil an Disilikat auch Silikatablagerungen auf der Glasoberfläche detektiert, die ebenfalls zu visuell erkennbaren Trübungen führen. Die Problematik der Glaskorrosion wird eingehend in der Literatur beschrieben (zum Beispiel in W. Buchmeier et al., SÖFW-Journal 122 (1996) S. 398 ff.).

[0005] EP-A 462 829 beschreibt eine chlorfreie Reinigerzusammensetzung zur Anwendung in Geschirrspülmaschinen. Diese Zusammensetzung eignet sich die sich zur Verhinderung der vorstehend erwähnten Film- und Fleckenbildung auf Gläsern. Als hierfür relevante Reinigerbestandteile werden Copolymere beschrieben, die sich aus dem Monomer Maleinsäure bzw. deren Anhydrid oder einem Salz davon sowie mindestens einem polymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Alkane, Alkene, Diene, Alkine oder Aromaten, die jeweils mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Isobutylen, Diisobutylen, Styrol, Decen oder Eicosen, zusammensetzen.

[0006] Zur Unterbindung des Glaskorrosionsphänomens werden unterschiedliche Arten von Reinigerkompositionen vorgeschlagen. WO 99/05 248 beschreibt wasserlösliche kationische oder amphotere Polymere als Korrosionsinhibitoren für die Anwendung in Geschirrspülmaschinen, insbesondere um die Korrosion von Dekorglas und Dekorkeramik zu verhindern. Als Monomereinheiten werden Olefine verwendet, die über ein oder mehrere quartäre Stickstoffatome oder eine oder mehrere Amingruppen verfügen.

[0007] In WO 98/02 515 wird eine Reinigerkomposition zur Verwendung in Geschirrspülmaschinen beschrieben, die spezielle Alkalisilikate zur Verhinderung der Korrosion von Gläsern, Kristall und Porzellan enthält.

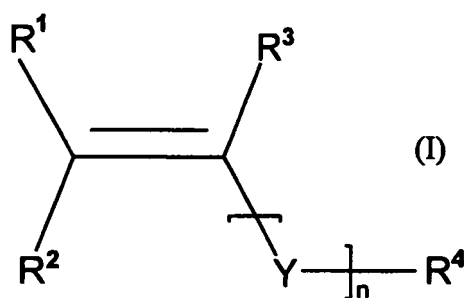
[0008] WO 96/36 687 beschreibt eine Reinigerzusammensetzung, bei der unter Verzicht auf Silikate Aluminium (III)-Verbindungen als zur Verhinderung der Glaskorrosion relevante Komponenten eingesetzt werden. Die Aluminium (III)-Verbindungen zeichnen sich durch ein spezielles zeitverzögertes Auflösungsverhalten aus.

[0009] Die Praxis zeigt allerdings, dass das Problem der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen bis jetzt nur unbefriedigend gelöst ist. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die eine wirkungsvolle Unterbindung der Korrosion von Glasspülgut auch bei häufigem Spülen in Geschirrspülmaschinen gewährleisten.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Copolymeren enthaltend

a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,

b) 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , COOH oder OH stehen,

Y für $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ steht,

n gleich 0 oder 1 ist,

R^4 entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

gegebenenfalls bilden R^2 und R^4 zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus,

c) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbaren Monomerenbausteines (C) aus der Gruppe bestehend aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Olefinmischungen aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen, C_n -(Meth)acrylaten mit n größer als 6, Hydroxy-(Meth)acrylaten, C_n -Vinylestern oder C_n -Vinylethern mit n größer als 6, Acrylnitrilen, Acrylamiden, Vinylformamiden, Allylalkoholen, Vinylphosphonaten, vinylsubstituierten Heterozyklen und ungesättigten Organosulfonsäuren.

d) Die erfindungsgemäße Verwendung dieser Copolymere unterbindet die Glaskorrosion während des Spülvorganges in Geschirrspülmaschinen wirkungsvoll. Auch nach einer Vielzahl von Reinigungszyklen sind auf dem gespülten Glasgut weder irisierende Verfärbungen noch flächen- oder ringförmige Trübungen bzw. Riefenbildung zu beobachten. Der korrosionsverhindernde Effekt wird unabhängig von der Glassorte und der Glasverarbeitung beobachtet.

[0011] Die Copolymere können in Geschirrspülmaschinen sowohl im Haushalts- als auch im gewerblichen Bereich zur Reinigung von Glasspülgut verwendet werden. Dies ist mit zahlreichen handelsüblichen Reinigungsmitteln nicht möglich.

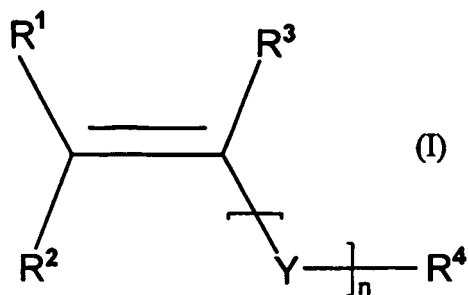
[0012] Zwar sind in EP-A 462 829 Reinigerformulierungen offenbart, die Copolymere enthalten, von denen manche auch in den oben definierten Bereich der Copolymere der vorliegenden Erfindung fallen. Allerdings ist in EP-A 462 829 keine Verwendungsmöglichkeit der dort beschriebenen Copolymere bzw. Reinigerformulierungen zur Verhinderung von Glaskorrosion offenbart.

[0013] Die oben beschriebenen Copolymere enthalten zu 20 bis 70 Gew.-% mindestens einen Monomerenbaustein (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden.

[0014] Als Monomerenbaustein (A) eignen sich beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure oder Crotonsäure.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Monomerenbaustein (A) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Acrylsäure verwendet.

[0016] Weiterhin enthalten die Copolymere 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , COOH oder OH stehen,
 Y für $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ steht,

n gleich 0 oder 1 ist,

R^4 entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

gegebenenfalls bilden R^2 und R^4 zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C_1 - C_3 -Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus.

[0017] Beispiele für geeignete Monomerenbausteine (B) umfassen die nachfolgend aufgeführten Substanzgruppen.
 C_1 - C_6 -(Meth)Acrylester wie beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Butyl(meth)acrylat;

C_2 - C_8 -Olefine wie beispielsweise Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexen, 1-Octen oder technisches Diisobuten, das u.a. 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 enthält, insbesondere eignen sich Cyclopenten, Hexen oder technisches Diisobuten;

Styrole.

[0018] Gegebenenfalls enthalten die Copolymere mindestens einen weiteren Monomerenbaustein (C), der 0 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers ausmacht.

[0019] Als mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbarer Monomerenbaustein (C) eignen sich beispielsweise die nachfolgend aufgeführten Substanzgruppen.

α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C_{22} - α -Olefin, insbesondere 1-Dodecen, 1-Oktadecen oder C_{22} - α -Olefin;

Olefinmischungen aus α -Olefinen mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise C_{10} - C_{12} - α -Olefine (α -Olefine mit 10 bzw. 12 Kohlenstoffatomen), C_{12} - C_{14} - α -Olefin, C_{14} - C_{18} - α -Olefin, C_{20} - C_{24} - α -Olefin, C_{24} - C_{28} - α -Olefin, vorzugsweise C_{20} - C_{24} - α -Olefin;

Olefinmischungen aus mindestens zwei unterschiedlichen α -Olefinen mit 30 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise C_{30} - α -Olefine (Olefinmischung aus C_{30} - α -Olefin und mindestens einem weiteren α -Olefin mit einer geradzahligen Anzahl von Kohlenstoffatomen größer als 30);

insbesondere Polyisobutene mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen und einem α -Olefinanteil größer 80 % wie beispielsweise Polyisobuten-1000 (Polyisobuten mit einer mittleren molaren Masse von 1000);

C_n -(Meth)acrylate mit n größer als 6 wie beispielsweise Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat;

Hydroxy-(Meth)acrylate wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat;

Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylat;

C_n -Vinylester oder C_n -Vinylether mit n größer als 6 wie beispielsweise Dodecensäurevinylester, Stearinsäurevinylester, Dodecylvinylether, Oktadecylvinylether;

Acrylnitrile, Acrylamide, Vinylformamide, Allylalkohole, Vinylphosphonate;

vinylsubstituierte Heterozyklen wie beispielsweise N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam;

ungesättigte Organosulfonsäuren wie beispielsweise Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure.

[0020] Die Copolymere können in Form der freien Säure, eines Salzes davon oder des Anhydrides eingesetzt werden, sie können aber auch teilneutralisiert vorliegen. Insbesondere können die Copolymere in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vorliegen.

[0021] Die Copolymere können einer zusätzlichen Umsetzung unterworfen werden. Dies sind beispielsweise Esterbildungen mit C_1 - C_{20} -Alkoholen, Alkylpolyalkylenglykolen wie beispielsweise Methylpolyethylenglykol mit einem mittlere

ren Ethoxilierungsgrad von 45 oder Alkylpolyethylenglykol-block-polypropylenglykolen wie z.B. Methylpolyethylenglykol-block-Polypropylenglykol mit 40 Ethylenoxid-Einheiten und 5 Propylenoxid-Einheiten. Diese Umsetzung kann ebenso mit C₁-C₂₀-Aminen oder Alkylpolyalkylenglykolaminen wie Methylpolyethylenglykolamin mit einem mittleren Ethoxilierungsgrad von 8 unter Ausbildung von Amidbindungen durchgeführt werden.

[0022] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Copolymere beträgt 1000 bis 200 000, bevorzugt 2000 bis 50 000, besonders bevorzugt 2000 bis 20 000. Die Copolymere werden mit dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt.

[0023] In einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung werden Copolymere verwendet, die als Monomerenbaustein (A) Maleinsäure und / oder Maleinsäureanhydrid und mindestens einen Monomerenbaustein (B) aus der Gruppe bestehend aus Cyclopenten, Hexen und technisches Diisobuten enthalten. Besonders bevorzugt werden Copolymere verwendet, die als Monomerenbaustein (A) Maleinsäureanhydrid und als Monomerenbaustein (B) technisches Diisobuten enthalten.

[0024] In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Copolymere in Form ihres Alkali- oder Ammoniumsalzes, besonders bevorzugt in Form ihres Natrium- oder Ammoniumsalzes vor.

[0025] In der Reinigerformulierung sind die Copolymere zu 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt zu 0,05 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigerformulierung enthalten.

[0026] Die Copolymere können in Form ihrer wässrigen Lösungen oder Dispersionen eingesetzt werden. Weiterhin können die Copolymere auch in fester Form, zum Beispiel als Pulver oder Granulat, verwendet werden. Diese sind beispielsweise durch Sprühtrocknung mit eventuell anschließender Kompaktierung oder durch Sprühgranulierung erhältlich. Bei der Trocknung können weitere wasserlösliche Stoffe wie z. B. Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumacetat, Natriumcitrat, Pentanatriumtriphosphat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Polymere wie beispielsweise Polyacrylate, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol, Sokalan® CP 5 (Copolymer enthaltend Polyacrylsäure und Maleinsäure als Monomerenbausteine), Cellulose und Cellulosederivate, Zucker und Zuckerderivate im Sinne eines Cogranelates eingearbeitet werden. Weiterhin können auch schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche Stoffe eingearbeitet bzw. als Trägersubstanzen verwendet werden wie Zeolithe und gefällte Kieselsäuren. Insbesondere eignen sich (Co-) Granulate, die die Copolymere und zu 10 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und/oder Polyacrylate enthalten.

[0027] Die Copolymere können sowohl in flüssigen, gelförmigen, pulverförmigen, granulären als auch tablettenförmigen Geschirreinigern erfindungsgemäß eingesetzt werden. Es ist möglich, die Copolymere gegebenenfalls mit anderen Formulierungsbestandteilen in besondere Kompartimente wie Mikrokapseln oder Gelkapseln einzuarbeiten. Des Weiteren können die Copolymere auch in speziellen Kompartimenten innerhalb von Geschirreiniger-Tabletten eingebaut werden, die gegebenenfalls ein gegenüber den anderen Tablettenkompartimenten unterschiedliches Auflösungsverhalten zeigen können. Dies können sowohl spezielle Tablettschichten sein, als auch bestimmte in die Tablette eingelassene, mit der Tablette verklebte oder von der Tablette umhüllte Formkörper.

[0028] Außer den zuvor beschriebenen Copolymeren enthält die Reinigerformulierung weitere dem Fachmann bekannte Zusatzkomponenten. Beispiele hierfür sind nachstehend aufgeführt.

Builder

[0029] Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren Hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht. Übliche Builder, die mit 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung in der Reinigerformulierung zugegen sein können, sind beispielsweise Phosphate wie Alkaliphosphate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können.

[0030] Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat und den entsprechenden Kaliumsalzen bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Diese Phosphate werden vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 65 Gew.-% bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz eingesetzt.

[0031] Weiterhin können als Builder verwendet werden:

niedermolekulare Carbonsäuren sowie deren Salze wie Alkalicitrate, insbesondere wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat, Alkalisuccinate, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Oxydisuccinat, Alkyl- oder Alkenyldisuccinate, Gluconsäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxysuccinate, Tartratmonosuccinat, Tartratdisuccinat, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat, α -Hydroxypropionsäure;

oxiderte Stärken, oxidierte Polysaccharide;

homo- und copolymere Polycarbonsäuren und deren Salze wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere

aus Maleinsäure und Acrylsäure;

Pfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren auf Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide oder Polyasparaginsäure;

Aminopolycarboxylate und Polyasparaginsäure;

Komplexbildner und Phosphonate sowie deren Salze wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure, Hexamethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure oder Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure;

Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserunlösliche Builder wie Zeolithe und kristallinen Schichtsilikate.

[0032] Die kristallinen Schichtsilikate entsprechen insbesondere der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht. Bekannte Beispiele hierfür sind insbesondere $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Ebenso zählen hierzu Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

Alkaliträger

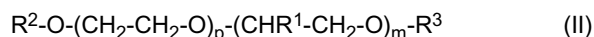
[0033] Als weitere Bestandteile der Reinigerformulierung können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Ammonium- und/oder Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und/oder Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und/oder Alkalisilikate, Ammonium- und/oder Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt Ammonium- und/oder Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0034] Bevorzugte Kombinationen aus Builder und Alkaliträger sind Mischungen aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat bzw. Tripolyphosphat, Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

Tenside

[0035] Die Reinigerformulierung enthält bevorzugt als weitere Komponente schwach oder niedrigschäumende nichtionische Tenside in Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 4 Gew.-%.

[0036] Dies sind zum Beispiel Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (II), die kommerziell beispielsweise unter den Produktbezeichnungen Plurafac® (BASF Aktiengesellschaft), insbesondere Plurafac LF 403, oder Dehypon® (Cognis) verfügbar sind.



in der R^1 und R^3 unabhängig voneinander für $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ stehen und n 1 bis 4 ist, R^2 für $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ steht und n 3 bis 30 ist, m und p unabhängig voneinander 0 bis 300 ist.

[0037] Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic® (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter nichtionischer Tenside gibt die EP-A 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

[0038] Die Formulierung kann weiterhin anionische oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionische Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt.

Bleichmittel

[0039] Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoffbleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natriumpercarbonat.

[0040] Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

[0041] Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaic-Säure, Diperoxisophthalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

[0042] Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

Kationische Peroxysäuren, die in den Patentanmeldungen US 5,422,028, US 5,294,362 sowie US 5,292,447 beschrieben sind;

[0043] Sulfonylperoxysäuren, die in der Patentanmeldung US 5,039,447 beschrieben sind.

[0044] Sauerstoffbleichmittel werden in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

[0045] Chlorhaltige Bleichmittel sowie die Kombination von chlorhaltigen Bleichmitteln mit peroxidhaltigen Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden. Bekannte chlorhaltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorosulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B, N,N'-Dichlorbenzoylharnstoff, p-Toluolsulfondichloroamid oder Trichlorethylamin. Bevorzugte chlorhaltige Bleichmittel sind Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat oder Natriumdichloroisocyanurat.

[0046] Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

[0047] Weiterhin können in geringen Mengen Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise Phosphonate, Borate, Metaborate, Metasilikate oder Magnesiumsalze zugegeben werden.

Bleichaktivatoren

[0048] Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen enthalten, beispielsweise Substanzen aus der Klasse der Anhydride, Ester, Imide, acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylenylendiamin (TAED), Tetraacetylmethylendiamin (TAMD), Tetraacetylglukoluril (TAGU), Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), N-Acylimide, wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, wie beispielsweise n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonate (n- bzw. iso-NOBS), Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) oder Isatosäureanhydrid (ISA).

[0049] Ebenfalls als Bleichaktivatoren eignen sich Nitrilquats wie beispielsweise N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Salze (MMA-Salze) oder Trimethylammoniumacetonitril-Salze (TMAQ-Salze).

[0050] Bevorzugt eignen sich Bleichaktivatoren aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiamine, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NOSI, acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA und TMAQ.

[0051] Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid;

acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran;

die aus DE-A 196 16 693 und DE-A 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol bzw. deren in EP-A 525 239 beschriebenen Mischungen;

acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes, Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 sowie WO 95/17 498 bekannt sind;

EP 1 373 451 B1

die in DE-A 196 16 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 196 16 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acyllactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

- 5 **[0052]** Bleichaktivatoren werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

Bleichkatalysatoren

- 10 **[0053]** Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren in den Reinigerformulierungen enthalten sein.

- 15 **[0054]** Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus DE-A 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus DE-A 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus DE-A 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in DE-A 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 196 13 103 und WO 95/27 775 bekannt.

- 25 **[0055]** Zweikernigen Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

- 30 **[0056]** Als Bleichkatalysatoren eignen sich bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder -salze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt eignen sich die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

- [0057]** Bleichkatalysatoren werden in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.%, bevorzugt von 0,0025 bis 1. Gew.%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

35 Korrosionsinhibitoren

- [0058]** Insbesondere können Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Darüber hinaus verwendet man in Reinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silboberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen, eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt werden hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

50 Enzyme

- [0059]** Dem Reinigungsmittel können zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderer Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

- [0060]** Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 (Biozym), Optimase® M-440 und Opticlean® M-250 (Solvay Enzymes), Maxacal® CX, Maxapem®, Esperase® (Gist Brocades), Savinase® (Novo) oder Purafect OXP (Genencor).

EP 1 373 451 B1

Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7T und Lipolase® 30T (Novo Nordisk). Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl®, Termamyl® 60 T und Termamyl® 90 T (Novo), Amylase-LT® (Solvay Enzymes), Maxamyl® P5000 (Gist Brocades) oder Purafect® OxAm (Genencor).

Weitere Zusätze

[0061] Paraffinöle und Silikonöle können optional als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Entschäumer werden generell in Anteilen von 0,001% bis 5% dosiert. Außerdem können Farbstoffe, Parfüme und sonstige Duftstoffe der Reinigerformulierung zugesetzt werden. Reinigerformulierungen in

[0062] Erfindungsgemäß können die Copolymere in Reinigerformulierungen sowohl für den Haushaltsbereich als auch für den gewerblichen Bereich eingesetzt werden. Gewerbliche Reinigertypen enthalten meist ein Buildersystem auf Basis von Pentanatriumtriphosphat, und/oder Natriumcitrat und/oder Komplexbildnern wie z.B. Nitrilotriacetat. Häufig wird im Gegensatz zu Haushaltsreinigern mit Natronlauge oder Kalilauge als Alkaliträger gearbeitet. Weiterhin werden als Bleichmittel häufig Chlorverbindungen wie Natriumdichlorisocyanurat eingesetzt.

Reinigerformulierungen (Tabellen 1 - 3):

[0063]

Anmerkungen zu den Tabellen 1 bis 3:

*Summe aus Amylase und Protease, die im Verhältnis 1:1 vorliegen.

Abkürzungen: R: Rahmenformulierung; V: Versuchsformulierung; AS: Acrylsäure; MS: Maleinsäure; VAc: Vinylacetat; SKS 6 : Na-SKS-6® (Warenzeichen von Clariant); Mw: gewichtsmittleres Molekulargewicht bestimmt mittels Gelpermeationschromatografie; Co-pentammin-Cl: Cobalt-pentammin-chlorid-Komplex, Plurafac®: (Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft);

Sämtliche Angaben sind in Gew.-%.

Tabelle 1

Inhaltsstoff	R 1	V1.1	V1.2	V1.3	V1.4
Pentanatriumtriphosphat	40 - 65	48	42	44	61
Natriumcitrat	0-10	-	-	5	-
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	1	-	5	-
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	2	-	-
Zeolith A	0-5	-	-	2	3
Schichtsilikat SKS-6	0-10	-	-	-	7
Natriumcarbonat	3 - 40	22	33	3	12
Natriumhydrogencarbonat	0 - 10	2	-	-	-
Natriumdisilikat	1 - 25	5,3	4	23	2
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	2	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0-5	2	-	-	-
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	10	-	9	-
Natriumpercarbonat	0 - 15	-	9	-	8
TAED	0 - 4	2	-	2,1	-
MMA	0 - 3	-	1,2	-	-
TMAQ	0 - 3	-	-	-	1

EP 1 373 451 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	R 1	V1.1	V1.2	V1.3	V1.4
Co-pentammin-Cl	0 - 1	-	-	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	1	1	1
Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1,5	1	3	1,3
1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	0,3	-	0,5
Natriumchlorid	0 - 10	-	-	-	-
Natriumsulfat	0 - 10	-	-	-	-
Wasser	0 - 10	-	-	-	-
Benzotriazol	0 - 2	-	0,3	0,2	-
Polyethylenglykol	0 - 8	4	5	-	1
Paraffin	0 - 5	-	1	-	1
Parfüm	0 - 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Farbstoff	0 - 4	1	-	0,5	1

Tabelle 2

Inhaltsstoff	R 2	V2.1	V2.2	V2.3	V2.4
Pentatriumtriphosphat	15 - 39	39	30	22	28
Natriumcitrat	0-45	-	-	45	-
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	4	-	1	-
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	2	-	-
Zeolith A	0-5	-	-	-	-
Schichtsilikat SKS-6	0-5	-	-	-	-
Natriumcarbonat	3 - 40	30	35	10	6
Natriumhydrogencarbonat	0 - 10	-	-	-	-
Natriumdisilikat	1 - 50		2	1	45
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	-	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0 - 5	0,5	-	1	-
Natriumdichloroisocyanurat	0 - 5	-	-	-	1
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	-	-	10	-
Natriumpercarbonat	0 - 15	-	4	-	-
TAED	0-4	-	1	2	-
MMA	0-3	-	-	-	-
TMAQ	0-3	-	-	-	-
Co-pentammin-Cl	0-1	-	-	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	3	1	0,5
Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1	0,5	4	-
1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	-	-	-
Natriumchlorid	0 - 10	-	9,5	-	-
Natriumsulfat	0 - 10	10	10	-	9,5

EP 1 373 451 B1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	R 2	V2.1	V2.2	V2.3	V2.4
Wasser	0 - 10	9,3	3	3	10
Benzotriazol	0 - 2	0,2	-	-	-
Polyethylenglykol	0 - 8	-	-	-	-
Paraffin	0-5	-	-	-	-
Parfüm	0 - 1	-	-	-	-
Farbstoff	0 - 4	-	-	-	-

Tabelle 3:

Inhaltsstoff	R 3	V3.1	V3.2	V3.3	V3.4
Natriumcitrat	10 -50	18	35	43	50
Pentatriumtriphosphat	0 - 14	-			
Polyacrylsäure Mw 8000	0-10	3	-	5	5
Polyacrylsäure Mw 4000	0-10	-	3	-	-
Zeolith A	0-5	-	5	-	-
Schichtsilikat SKS-6	0-5	-	-	-	-
Natriumcarbonat	3 - 40	15	3	3	9
Natriumhydrogencarbonat	0 - 25	-	-	-	25
Natriumdisilikat	1 - 50	10	22	32	-
Natriummetasilikat	0 - 10	-	-	-	-
Borax (Dinatriumtetraborat)	0 - 5	1,5	-	-	-
Natriumdichloroisocyanurat	0 - 5	-	-	-	-
Natriumperborat-Monohydrat	0 - 15	9	-	10	7
Natriumpercarbonat	0 - 25	-	25	-	-
TAED	0 - 4	1,5	-	2	-
MMA	0-3	-	-	-	1
TMAQ	0 - 3	-	-	-	-
Co-pentammin-Cl	0 - 1	-	0,5	-	-
Enzyme*	0,5 - 6	1	1	1	1
Plurafac® LF 403	0,1 - 10	1	1,5	3	2
1-Hydroxyethylen (1,1-diphosphonsäure)	0 - 2	-	0,8	-	-
Natriumchlorid	0 - 10	-	-	-	-
Natriumsulfat	0 - 40	34,5	3,2	-	-
Wasser	0 - 10	5	-	1	-
Benzotriazol	0 - 2	0,2	-	-	-
Polyethylenglykol	0 - 8	-	-	-	-
Paraffin	0 - 5	-	-	-	-
Parfüm	0 - 1	0,3	-	-	-
Farbstoff	0 - 4	-	-	-	-

Prüfmethode (Immersions-Test):

[0064] Der Versuch wird in einem neuen 51 Becherglas durchgeführt, welches mit einem Magnetrührstäbchen, einem metallischen Gitterbodeneinsatz, einem Deckel und einem Kontaktthermometer ausgestattet ist. Dieses Becherglas wird mit 4, 5 Liter entionisiertem Wasser, 20 g der entsprechenden Reinigerformulierung und einer vorgegebenen Menge von x mg des zu prüfenden polymeren Korrosionsinhibitors beschickt. Die Mischung wird aufgerührt. Danach werden in das Becherglas 2 Champagnergläser (Schott Zwiesel, Form-Nr. 5270/77, Order-Nr. 416964, h = 204 mm) und ein Longdrinkglas (Nachtmann - VIVENDI ; Art. Nr. 50/42) gegeben, so dass die Gläser völlig in die Flüssigkeit eingetaucht sind. Unter Rühren wird auf eine Temperatur von 75°C aufgeheizt und die Gläser während 72 Stunden unter diesen Bedingungen gelagert. Danach werden die Gläser entnommen und in einer Geschirrspülmaschine vom Typ Miele G 661 SC mit einem handelsüblichen phosphathaltigen Reiniger einmal gereinigt. Es schließt sich danach eine visuelle Abmusterung der Gläser an. Hierbei werden Glasriefen (sog. Cordlines) und auftretende Glastrübungen wie folgt bewertet:

Bewertung Glasriefen (Cordlines)

[0065]

Note	Zustand
R0	Keine Riefen
R1	In sehr wenigen Bereichen geringe Riefen
R2	In einigen Bereichen einige Riefen
R3	In mehreren Bereichen Riefen
R4	Stark ausgeprägte Riefen in vielen Bereichen

Bewertung: Glastrübung

[0066]

Note	Zustand
T0	Keine Trübung
T1	In sehr wenigen Bereichen geringe Trübung
T2	In einigen Bereichen Trübungen
T3	In mehreren Bereiche Trübungen
T4	Stark ausgeprägte Trübung über das gesamte Glas

Ergebnisse:

[0067]

Erfindungsgemäße Beispiele				
Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymerer Glaskorrosionsinhibitor	Ergebnis
Beispiel 1	V1.1	100	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R1,T0
Beispiel 2	V1.1	200	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R0, T1
Beispiel 3	V1.1	400	Cop. ^a MS/DIB (51:49), Mw 12 000	R1,T0
Beispiel 4	V1.3	200	Cop. ^a MS/Hexen (58:42),	R2, T1

EP 1 373 451 B1

(fortgesetzt)

Erfindungsgemäße Beispiele				
Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymerer Glaskorrosionsinhibitor	Ergebnis
			Mw 6000	
Beispiel 5	V2.1	200	Cop. ^a MS/Isobuten (68:32), Mw 4000	R2, T1
Beispiel 6	V2.2	200	Cop. ^a MS/Isobuten (68:32), Mw 4000	R2, T1
Beispiel 7	V2.4	400	Cop. ^a AS/Butylacrylat (70:30), Mw 14000	R1, T2
Beispiel 8	V3.1	300	Cop. ^a MS/Styrol (53:47), Mw 10000	R2, T1
Beispiel 9	V3.2	200	Cop. ^a MS/Styrol (53:47), Mw 10000	R2, T1
Beispiel 10	V3.4	200	Cop. ^a MS-PEG4/DIB (65:35), Mw 15000	R1, T2
Angaben zum polymeren Glaskorrosionsinhibitor in Gew.-% Abkürzungen: MS: Maleinsäure; DIB: technisches Diisobuten; AS: Acrylsäure; MS-PEG4: Halbester von Maleinsäure und Tetraethylenglykol; Cop: Copolymer enthaltend nachfolgende Monomerenbausteine; ^a : in Form des Na-Salzes; Mw: gewichtsmittleres Molekulargewicht;				

Vergleichsbeispiele:

[0068]

Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymer	Ergebnis
Beispiel 11	V1.1	-	-	R3, T2
Beispiel 12	V1.3	-	-	R3, T4
Beispiel 13	V2.1	-	-	R3, T2
Beispiel 14	V2.2	-	-	R3, T2
Beispiel 15	V2.4	-	-	R2, T4
Beispiel 16	V3.1	-	-	R4, T1
Beispiel 17	V3.2	-	-	R3, T2
Beispiel 18	V3.4	-	-	R2, T3
Beispiel 19	V2.2	200	Polyethylenimin Mw 20000	R-*, T4
Beispiel 20	V2.2	300	Terpolymer ^a Diallyldimethylammonium- chlorid/Acrylsäure/Hydroxy-propylacrylat (35:50:15) Mw 100 000	R-*, T4
Beispiel 21	V1.1	400	Polyvinylpyrrolidon Mw 40000	R2, T3**
Beispiel 22	V3.1	300	Cop. ^a MS/C 18-Olefin (31:69) Mw 15000	R3, T2
Beispiel 23	V1.3	400	Cop. ^a AS/2-EHA (70:30) Mw 60000	R3, T3
Beispiel 24	V3.4	200	Cop. ^a MAS/Stearylacrylat (80:20)	R-*, T4

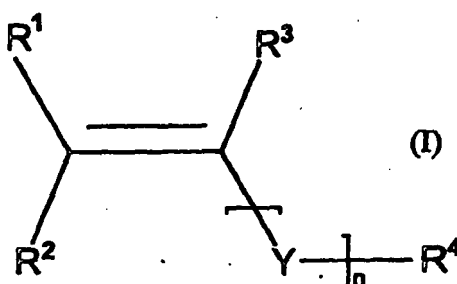
(fortgesetzt)

Versuch-Nr.	Formulierung	Dosierung Polymer [mg]	Polymer	Ergebnis
			Mw 20000	
5	<p>* Nicht bestimmbar wegen starker Trübung</p> <p>** gelblich irisierende Schicht</p> <p>Abkürzungen: 2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat; MAS: Methacrylsäure; Cop: Copolymer enthaltend nachfolgende Monomerenbausteine; ^a: in Form des Na-Salzes; Mw: gewichtsmittleres Molekulargewicht;</p> <p>Angaben zum Polymer in Gew.-%</p> <p>Im Unterschied zu den Vergleichsbeispielen (11-24) wird in allen Beispielen (1-10) bei erfindungsgemäßer Verwendung der Copolymere eine signifikante Reduktion der Glaskorrosion aller untersuchter Glasgegenstände beobachtet.</p>			

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren enthaltend

- a) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (A) aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- und Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wobei der Monomerenbaustein (A) bevorzugt Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und / oder Acrylsäure ist,
- b) 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomerenbausteines (B) der allgemeinen Formel (I),



- in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH oder OH stehen, Y für -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- oder -C(=O)-NH- steht, n gleich 0 oder 1 ist, R⁴ entweder ein aromatischer oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls bilden R² und R⁴ zusammen eine Alkyleneinheit mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit C₁-C₃-Alkylgruppen substituiert ist, unter Ausbildung eines Zyklus, wobei der Monomerenbaustein (B) bevorzugt Cyclopenten, Hexen und / oder technisches Diisobuten ist, und
- c) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines weiteren mit den Monomerenbausteinen (A) und (B) copolymerisierbaren Monomerenbausteines (C) aus der Gruppe bestehend aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, Olefinmischungen aus α -Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, reaktiven Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen, C_n-(Meth)acrylaten mit n > 6, Hydroxy-(Meth)acrylaten, C_n-Vinylestern oder C_n-Vinylethern mit n > 6, Acrylnitrilen, Acrylamiden, Vinylformamiden, Allylalkoholen, Vinylphosphonaten, vinylsubstituierten Heterozyklen und ungesättigten Organosulfonsäuren, wobei der Monomerenbaustein (C) bevorzugt 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂- α -Olefin, Polyisobuten-1000 und / oder eine Olefinmischung aus C₂₀-C₂₄- α -Olefinen ist, in Reinigerformulierungen zur Verhinderung der Glaskorrosion während des Reinigungsvorganges in Geschirrspülmaschinen.

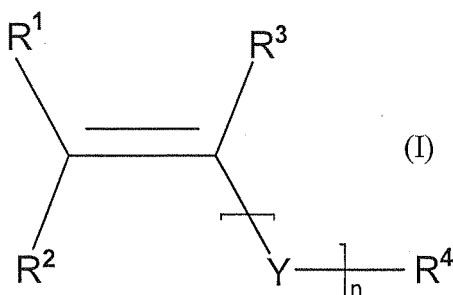
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere in Form der freien Säure, eines Salzes davon oder des Anhydrides eingesetzt werden, insbesondere in Form des Natrium- oder Ammoniumsalzes.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere als Monomerenbausteine Maleinsäureanhydrid und technisches Diisobuten enthalten und in Form des Natriumsalzes vorliegen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Copolymere 1000 bis 200 000, bevorzugt 2000 bis 50 000, besonders bevorzugt 2000 bis 20 000 beträgt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere zusätzlich mit Alkoholen oder Aminen unter Ausbildung von Ester- bzw. Amidbindungen umgesetzt werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere zu 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt zu 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,1 bis 3 Gew.-%, in einer Reinigerformulierung enthalten sind.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere in Form von wässrigen Lösungen oder wässriger Dispersionen, in fester Form als Pulver oder Granulat oder in Form von Mikro- oder Gelkapseln in der Reinigerformulierung eingesetzt werden.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulat die Copolymere und zu 10 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und / oder Polyacrylate enthält.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Copolymere in bestimmte Kompartimente der Reinigerformulierung eingearbeitet sind, wobei im Falle von tablettenförmigen Reinigerformulierung die Kompartimente insbesondere Tablettenschichten und/oder in die Tabletten eingelassene, mit den Tabletten verklebte oder die Tabletten umhüllende Formkörper sind.

Claims

1. The use of copolymers comprising

- a) from 20 to 70% by weight of at least one monomer unit (A) from the group of monoethylenically unsaturated C₃-C₁₀ monocarboxylic and dicarboxylic acids or their anhydrides, the monomer unit (A) preferably being maleic acid, maleic anhydride and/or acrylic acid,
- b) from 30 to 80% by weight of at least one monomer unit (B) of the formula (I)



where R¹, R² and R³ independently of one another are H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, COOH or OH,

Y is -C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O- or -C(=O)-NH-,

n is 0 or 1,

R⁴ is either an aromatic or a linear, branched or cyclic aliphatic radical having from 1 to 6 carbon atoms,

if desired, R² and R⁴ together form an alkylene unit having from 3 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by C₁-C₃ alkyl groups, and so form a ring,

the monomer unit (B) preferably being cyclopentene, hexene and/or technical-grade diisobutene, and

- c) from 0 to 25% by weight of at least one further monomer unit (C), which is copolymerizable with the monomer

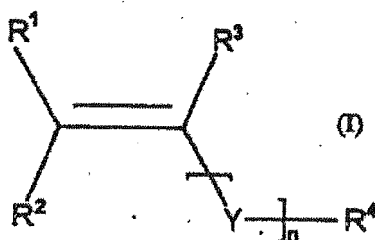
units (A) and (B) and is from the group consisting of α -olefins having 10 or more carbon atoms, olefin mixtures of α -olefins having 10 or more carbon atoms, reactive polyisobutenes having on average from 12 to 100 carbon atoms, C_n (meth)acrylates where $n > 6$, hydroxy (meth)acrylates, C_n vinyl esters or C_n vinyl ethers where $n > 6$, acrylonitriles, acrylamides, vinylformamides, allyl alcohols, vinylphosphonates, vinyl-substituted heterocycles and unsaturated organic sulfonic acids,
the monomer unit (C) preferably being 1-dodecene, 1-octadecene, C_{22} α -olefin, polyisobutene 1000 and/or an olefin mixture of C_{20} - C_{24} α -olefins,
in detergent formulations for preventing glass corrosion during the cleaning process in machine dishwashers.

2. The use according to claim 1, wherein the copolymers are used in the form of the free acid, a salt thereof or the anhydride, especially in the form of the sodium salt or ammonium salt.
3. The use according to claim 1 or 2, wherein the copolymers comprise maleic anhydride and technical-grade diisobutene as monomer units and are in the form of the sodium salt.
4. The use according to any of claims 1 to 3, wherein the weight-average molecular weight of the copolymers is from 1000 to 200,000, preferably from 2000 to 50,000, with particular preference from 2000 to 20,000.
5. The use according to any of claims 1 to 4, wherein the copolymers are additionally reacted with alcohols or amines, with the formation of ester or amide linkages respectively.
6. The use according to any of claims 1 to 5, wherein the copolymers are present at from 0.01 to 10% by weight, preferably from 0.05 to 5% by weight, with particular preference from 0.1 to 3% by weight, in a detergent formulation.
7. The use according to any of claims 1 to 6, wherein the copolymers are used in the form of aqueous solutions or aqueous dispersions, in solid form as powders or granules, or in the form of microcapsules or gel capsules in the detergent formulation.
8. The use according to claim 7, wherein the granules comprise the copolymers and from 10 to 50% by weight of sodium sulfate, sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate and/or polyacrylates.
9. The use according to claim 7 or 8, wherein the copolymers are incorporated in certain compartments of the detergent formulation, and in the case of detergent formulations in tablet form the compartments are, in particular, tablet layers and/or shapes let into the tablet, bonded to the tablet or enveloping the tablet.

Revendications

1. Utilisation de copolymères contenant

- a) 20 à 70 % en poids d'au moins un constituant monomère (A) du groupe des acides mono- et dicarboxyliques en C_3 - C_{10} monoéthyléniquement insaturés ou leurs anhydrides, le constituant monomère (A) étant de préférence l'acide maléique, l'anhydride de l'acide maléique et/ou l'acide acrylique,
- b) 30 à 80 % en poids d'au moins un constituant monomère (B) de formule générale (I)



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent indépendamment les uns des autres H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $COOH$ ou OH , Y représente $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-OC(=O)-O-$ ou $-C(=O)-NH$,

n vaut 0 ou 1,

R⁴ est un radical soit aromatique, soit aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique, contenant 1 à 6 atomes de carbone,

R² et R⁴ forment éventuellement ensemble une unité alkylène contenant 3 à 6 atomes de carbone, qui est éventuellement substituée avec des groupes alkyle en C₁-C₃, avec formation d'un cycle, le constituant monomère (B) étant de préférence le cyclopentène, l'hexène et/ou le diisobutène technique, et

c) 0 à 25 % en poids d'au moins un constituant monomère (C) supplémentaire, copolymérisable avec les constituants monomères (A) et (B), du groupe constitué des α -oléfinés contenant 10 atomes de carbone ou plus, des mélanges oléfiniques d' α -oléfinés contenant 10 atomes de carbone ou plus, des polyisobutènes réactifs contenant en moyenne 12 à 100 atomes de carbone, des (méth)acrylates en C_n avec n > 6, des (méth)acrylates d'hydroxy, des esters de vinyle en C_n ou des éthers de vinyle en C_n avec n > 6, des acrylonitriles, des acrylamides, des vinylformamides, des alcools allyliques, des phosphonates de vinyle, des hétérocycles substitués par des groupes vinyliques et des acides organosulfoniques insaturés, le constituant monomère (C) étant de préférence le 1-dodécène, le 1-octadécène, une α -oléfine en C₂₂, le polyisobutène 1000 et/ou un mélange oléfinique d' α -oléfinés en C₂₀-C₂₄,

dans des formulations de nettoyage pour empêcher la corrosion du verre pendant le processus de nettoyage dans des lave-vaisselle.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les copolymères sont utilisés sous la forme de l'acide libre, d'un de ses sels ou de l'anhydride, notamment sous la forme du sel de sodium ou d'ammonium.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les copolymères contiennent de l'anhydride de l'acide maléique et du diisobutène technique en tant que constituants monomères et se présentent sous la forme du sel de sodium.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le poids moléculaire moyen en poids des copolymères est de 1 000 à 200 000, de préférence de 2 000 à 50 000, de manière particulièrement préférée de 2 000 à 20 000.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les copolymères sont également mis en réaction avec des alcools ou des amines pour former des liaisons ester ou amide.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** les copolymères sont présents dans une formulation de nettoyage à hauteur de 0,01 à 10 % en poids, de préférence à hauteur de 0,05 à 5 % en poids, de manière particulièrement préférée à hauteur de 0,1 à 3 % en poids.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** les copolymères sont utilisés dans la formulation de nettoyage sous la forme de solutions aqueuses ou de dispersions aqueuses, sous forme solide en tant que poudre ou granulat, ou sous la forme de microgélules ou de gélules.
8. Utilisation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** le granulat contient les copolymères et 10 à 50 % en poids de sulfate de sodium, carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium et/ou polyacrylates.
9. Utilisation selon la revendication 7 ou 8, **caractérisée en ce que** les copolymères sont incorporés dans des compartiments déterminés de la formulation de nettoyage, les compartiments étant notamment, dans le cas de formulations de nettoyage sous la forme de tablettes, des couches de tablettes et/ou des corps moulés encastrés dans les tablettes, collés aux tablettes ou enrobant les tablettes.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 462829 A [0005] [0012]
- WO 9905248 A [0006]
- WO 9802515 A [0007]
- WO 9636687 A [0008]
- EP 851023 A [0037] [0038]
- DE 19819187 A [0037] [0038]
- US 5422028 A [0042]
- US 5294362 A [0042]
- US 5292447 A [0042]
- US 5039447 A [0043]
- DE 19616693 A [0051]
- DE 19616767 A [0051]
- EP 525239 A [0051]
- WO 9427970 A [0051]
- WO 9428102 A [0051]
- WO 9428103 A [0051]
- WO 9500626 A [0051]
- WO 9514759 A [0051]
- WO 9517498 A [0051]
- DE 19616769 A [0051]
- DE 19616770 A [0051]
- WO 9514075 A [0051]
- DE 4443177 A [0051]
- EP 446982 A [0053]
- EP 453003 A [0053]
- DE 19529905 A [0054]
- DE 19620267 A [0054]
- DE 19536082 A [0054]
- DE 19605688 A [0054]
- DE 19620411 A [0054]
- DE 4416438 A [0054]
- EP 272030 A [0054]
- EP 693550 A [0054]
- EP 392592 A [0054]
- EP 443651 A [0054]
- EP 458397 A [0054]
- EP 458398 A [0054]
- EP 549271 A [0054]
- EP 549272 A [0054]
- EP 544490 A [0054]
- EP 544519 A [0054]
- DE 19613103 A [0054]
- WO 9527775 A [0054]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. Buchmeier et al.** *SÖFW-Journal*, 1996, vol. 122, 398 ff [0004]