(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 404 791 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.12.2005 Patentblatt 2005/52

(21) Anmeldenummer: **02754784.3**

(22) Anmeldetag: **28.06.2002**

(51) Int Cl.[7]: **C11D 3/37**, C11D 1/66, C11D 3/20

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/007138

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/006593 (23.01.2003 Gazette 2003/04)

(54) **NICHTWÄSSRIGE "3 IN 1"-GESCHIRRSPÜLMITTEL**

NON-AQUEOUS "3 IN 1" DISHWASHER PRODUCTS

DETERGENTS NON AQUEUX "3 EN 1" POUR LAVE-VAISSELLE

(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: **07.07.2001 DE 10133136**
30.10.2001 DE 10153553

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.04.2004 Patentblatt 2004/15

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **SUNDER, Matthias**
  F-77780 Bourron-Marlotte (FR)
- **BAYERSDÖRFER, Rolf**
  40589 Düsseldorf (DE)
- **RICHTER, Bernd**
  42799 Leichlingen (DE)
- **NITSCH, Christian**
  40591 Düsseldorf (DE)
- **KESSLER, Arnd**
  51375 Leverkusen (DE)
- **DREJA, Michael**
  50931 Köln (DE)
- **MÜLLER, Sven**
  47269 Duisburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-98/16613
WO-A-02/074891
WO-A-02/074892
WO-A-03/006594
DE-U- 20 019 913
US-A- 6 153 106

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).

EP 1 404 791 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Mittel zum Reinigen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine. Insbesondere betrifft die Erfindung nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen.

[0002] Maschinelle Geschirrspülmittel für den Haushaltsgebrauch werden üblicherweise in Form von Pulvern oder in neuerer Zeit auch Formkörpern (Tabletten) angeboten. Die Angebotsform einer Flüssigkeit hat auf diesem Sektor bislang nur eine untergeordnete Bedeutung im Markt erlangt. Gegenüber den festen Angebotsformen weisen Flüssigkeiten allerdings Vorteile bei der Dosierung und nicht zu unterschätzende ästhetische Produktvorteile auf, die diese Angebotsform interessant machen. So existiert auch ein breiter Stand der Technik sowohl zu nichtwäßrigen, zumeist lösungsmittelbasierten als auch zu wäßrigen Geschirreinigungsmitteln für das Spülen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine.

[0003] So beschreibt die **DE 20 29 598** flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen, welche 14 bis 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat, 0,1 bis 50 Gew.-% eines Kalium- und/oder Ammoniumsalzes einer anorganischen oder organischen Säure, Wasser sowie optional Tenside, Lösungsvermittler, Sequestrierungsmittel, Persalze und andere Inhaltsstoffe enthält.

[0004] Linear-viskoelastische Reinigungsmittelzusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen werden auch in der europäischen Patentanmeldung **EP 446 761** (Colgate) beschrieben. Die hierin offenbarten Zusammensetzungen enthalten bis zu 2 Gew.-% einer langkettigen Fettsäure bzw. eines Salzes hiervon, 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid, 5 bis 40 Gew.-% wasserlöslichen Builder sowie bis zu 20 Gew.-% Chlorbleichmittel und einen Polycarboxylat-Verdicker enthalten, wobei das Verhältnis von Kalium- zu Natriumionen in den Zusammensetzungen 1:1 bis 45:1 betragen soll.

[0005] Maschinelle Geschirrspülmittel in Form klarer, durchscheinender Gele werden in der europäischen Patentanmeldung **EP 439 878** (Union Camp Corp.) offenbart. Die hierin offenbarten Zusammensetzungen enthalten ein Polyacrylat-Verdickungsmittel, das mit Wasser eine Gelmatrix bildet, Tensid, Bleichmittel, einen Builder und Wasser.

[0006] Gelförmige maschinelle Geschirrspülmittel werden auch in der europäischen Patentanmeldung **EP 611 206** (Colgate) beschrieben. Diese Zusammensetzungen enthalten 1 bis 12 Gew.-% eines flüssigen Niotensids, 2 bis 70 Gew.-% Builder, sowie Enzyme und ein Stabilisierungssystem, das aus quellenden Substanzen und Hydroxypropylcellulose zusammengesetzt ist.

[0007] Viskoselastische, thixotrope Geschirreinigungsmittel mit 0,001 bis 5 Gew.-% Tensid sowie Enzymen und einem Enzymstabilisierungssystem aus Borsäure und Polyhydroxyverbindungen werden in der internationalen Patentanmeldung **WO93/21299** (Procter & Gamble) beschrieben. Die hier offenbarten Mittel enthalten ebenfalls 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungsmittel.

[0008] Das deutsche Gebrauchsmuster **DE 200 19 913 U1** (Henkel KGaA) offenbart flüssige Klarspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen, welche Copolymere ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren enthalten. Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen werden nicht offenbart.

[0009] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0010] Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

[0011] Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptsbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern.

[0012] Diese sogenannten "2in1"-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab. Dennoch sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der

Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

[0013] Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, sind jüngst im Stand der Technik beschrieben. Diese Produkte sind aber nur als Festkörper (Tabletten) verfügbar.

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein gießbares und damit leicht und mengenmäßig frei dosierbares Produkt bereitzustellen, das pro Anwendung nur einmal dosiert werden muß, ohne daß auch nach einer höheren Anzahl von Spülzyklen die Dosierung eines anderen Produkts und damit ein zweifacher Dosiervorgang notwendig würde. Es sollte ein flüssiges bis gelartiges Produkt bereitgestellt werden, das zusätzlich zum "eingebauten Klarspüler" das Auffüllen des Regeneriersalzbehälters überflüssig macht und damit die Handhabung weiter vereinfacht. Dabei sollte die Leistung des Produkts das Leistungsniveau herkömmlicher Dreiproduktdosierungen (Salz-Reiniger-Klarspüler) bzw. neuartiger Zweiproduktdosierungen ("2in1"-Reiniger-Klarspüler) erreichen oder übertreffen. Dabei sollten die bereitzustellenden Produkte bezüglich möglichst vieler Eigenschaften herkömmlichen Mitteln überlegen sein. Insbesondere die bei vielen gießfähigen Produkten auftretende Dichotomie - Vorteile bei bestimmten Eigenschaften (Fließfähigkeit, Restentleerbarkeit, ansprechendes Produktaussehen usw.) gehen mit Nachteilen bei anderen Eigenschaften (Absetzverhalten, Lagerstabilität, Leistungsfähigkeit usw.) einher - sollte überwunden werden. Es bestand daher auch die Aufgabe, Mittel bereitzustellen, die vorteilhafte rheologische Eigenschaften (Fließfähigkeit, Restentleerbarkeit usw.), vorteilhafte Produktcharakteristik (Aussehen, Reinigungskraft, Lagerstabilität usw.) und eine technisch problemlos zu realisierende und kostengünstig durchzuführende Herstellung miteinander kombinieren.

[0015] Es wurde nun gefunden, daß sich gießbare maschinelle Geschirrspülmittel mit den vorstehend genannten positiven Eigenschaften auf Basis nichtwäßriger Lösungsmittel formulieren lassen, wenn diese Mittel bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Polymeren sowie nichtionische Tenside und wasserlösliche Gerüststoffe enthalten.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein nichtwänziges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend unter 5 Gew.-% an freiem Wasser in den Mitteln sowie

a) 1 bis 60 Gew.-% nichtwäßrige(s) Lösungsmittel,
b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren
ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
d) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe.

[0017] Als Inhaltsstoff a) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtwäßrige Lösungsmittel. Diese stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Diole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei nichtwäßrige Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei "wasserlösliche" Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

[0018] Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykol-methylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Etheylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0019] Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß das/die nichtwäßrige(n) Lösungsmittel ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylengylcol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

[0020] Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind bei Raumtemperatur flüssig. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel

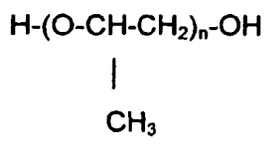
$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH$$

genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 200, PEG 300, PEG 400 und PEG 600 einsetzbar.

[0021] Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel I entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 erfindungsgemäß einsetzbar.

[0022] Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelnamen mit höheren Zahlen.

[0023] Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol, siehe unten) und ca. 12 annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in der vorstehenden Formel.

[0024] Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei 18,2°C erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3-Kontakt über die Stufe des Glycids.

[0025] Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,398 gcm^{-3}, die bei 125-130°C (0,15 mbar) siedet.

[0026] Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, "Glykol") ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei -11,5°C, die Flüssigkeit siedet bei 198°C. Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

[0027] Vom Propylengylcol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte 1,0597, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

[0028] Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte 1,0381 darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

[0029] Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von 1,21 gcm^{-3}, der Schmelzpunkt liegt bei -49°C, der Siedepunkt bei 242°C. Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

[0030] In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln werden das/die nichtwäßrige(n) Lösungsmittel in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0031] Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "nichtwäßrig" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an

freiem Wasser in den Mitteln deutlich unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, liegt. Es ist bevorzugt, daß der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Mittel eingebracht werden.

[0032] Als zweiten Bestandteil b) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren. Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

[0033] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0034] Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte "Reinigbarkeit" der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch ein erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

[0035] Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

[0036] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,

$$R^1(R^2)C=C(R^3)COOH \qquad (I),$$

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 $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0037] 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.

[0038] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (II),$$

in der R^5 bis R^7 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 $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit k = 1 bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0039] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IIa, IIb und/oder IIc,

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (IIa),$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (IIb),$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (IIc),$$

in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und

X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, -COO-$(CH_2)_k$- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$- und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-.

[0040] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-$CH(CH_2CH_3)$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-$C(CH_3)_2$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-$CH(CH_3)CH_2$- in Formel IIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansuifonsäure (X = -C(O)NH-$CH(CH_3)CH_2$- in Formel IIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-$CH_2CH(OH)CH_2$- in Formel IIb), Allylsulfonsäure (X = CH_2 in Formel IIa), Methallylsulfonsäure (X = CH_2 in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH_2-O-C_6H_4- in Formel IIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH_2-O-C_6H_4- in Formel IIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propenl-sulfonsäure (X = CH_2 in Formel IIb), Styrolsulfonsäure (X = C_6H_4 in Formel IIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-$CH_2CH_2CH_2$- in Formel IIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-$CH_2CH_2CH_2$- in Formel IIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel IIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH_2- in Formel IIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0041] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten 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).

[0042] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel I.

$$R^1(R^2)C=C(R^3)COOH \qquad (I),$$

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 -$COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel II

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (II),$$

in der R^5 bis R^7 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 -$COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, -COO-$(CH_2)_k$- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$- und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

[0043] Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln IIa, IIb und/oder IIc:

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H \qquad (IIa),$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H \quad \text{(IIb)},$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H \quad \text{(IIc)},$$

in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$- und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0044] Die erfindungsgemäß in den Mitteln anhaltenen 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.

[0045] So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel III

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(III)},$$

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 $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind.

[0046] 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, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IV

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(IV)},$$

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 $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind.

[0047] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel V

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(V)},$$

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 $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VI

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VI)},$$

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 -O-$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, für -O-(C_6H_4)-, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind.

[0048] 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

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (VII),$$

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 -O-$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, für -O-(C_6H_4)-, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (VIII),$$

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 -O-$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, für -O-(C_6H_4)-, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind.

[0049] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (III),$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (IV),$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (VI),$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (VII),$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad (VIII),$$

enthalten, in denen 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-$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, für -O-(C_6H_4)-, für -NH-$C(CH_3)_2$- oder -NH-$CH(CH_2CH_3)$- steht, bevorzugt sind.

[0050] 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 Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0051] Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise 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.

[0052] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 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.

[0053] Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $gmol^{-1}$ aufweisen.

[0054] Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die 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.

[0055] Als Inhaltsstoff c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, kurz Niotenside. Die Mengen, in denen die nichtionischen Tenside eingesetzt werden, liegen erfindungsgemäß zwischen 5 und 30 Gew.-%, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 8 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.

[0056] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-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 eingeengte 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.

[0057] 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. DerOligomerisierungsgrad 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.

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.

[0058] 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.

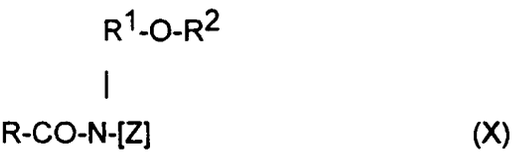
[0059] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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.

[0060] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



(X)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4}-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.

[0061] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0062] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

[0063] 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 Raumtemperatur hochviskose 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20}-Alkohol), vorzugsweise einem C_{18}-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.

[0067] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20}-Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20}-Alkylphenolen oder C_{16-20}-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0068] Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0069] 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.

[0070] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0071] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Klarspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel

$$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2],$$

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.

[0072] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

$$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$$

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.

[0073] 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 aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0074] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

$$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$$

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 insbesonders 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.

[0075] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

$$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$$

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

$$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$$

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

[0076] In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0077] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkem- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0078] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0079] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

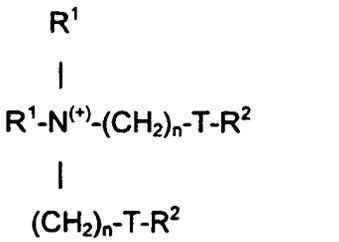
[0080] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0081] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobemsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

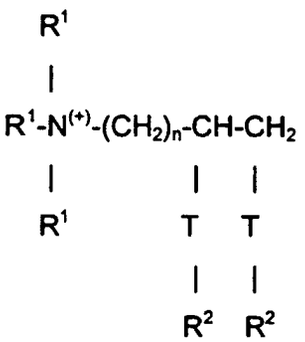
[0082] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0083] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

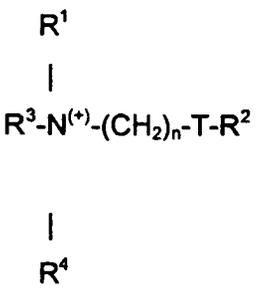
[0084] Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln XI, XII oder XIII enthalten:



(XI)



(XII)



(XIII)

worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6}-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28}-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n$-T-R^2; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n$-T-R^2; T = -CH_2-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0085] Zusätzlich zu den Inhaltsstoffen a) bis c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Inhaltsstoff d) einen oder mehrere wasserlösliche Gerüststoffe; sie können daneben weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten. Gerüststoffe werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung bevorzugt in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, zugegen sind, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Natrium- und Kaliumsilikate. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Alkalidisilikate eingesetzt. Generell sind bei den Alkalimetallsalzen die Kaliumsalze den Natriumsalzen vorzuziehen, da sie oftmals eine höherer Wasserlöslichkeit besitzen. Bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat, Kaliumcarbonat und die Kaliwassergläser.

[0086] Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als Gerüststoffe Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0087] 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 las Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0088] 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, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) 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.

[0089] 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 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ 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.

[0090] 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, kömiges 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, Kalium- phosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0091] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, 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. $Na_4P_2O_7$ 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), $K_4P_2O_7$, 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.

[0092] 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. Kaliurppolyphosphate, 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.

[0093] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]$_n$-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5, 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

[0094] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten als Inhaltsstoff d) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten Citrate und/oder Phosphate, bevorzugt Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0095] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Gerüststoffen innerhalb engerer Grenzen. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere

von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0096] Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel als wasserenthärtende Substanzen kondensierte Phosphate enthalten. Diese Stoffe bilden eine Gruppe von - aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten - Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure (Phosphorsäuren) durch Kondensation ableiten lassen. Die kondensierten Phosphate lassen sich in die Metaphosphate [$MIn(PO_3)_n$] und Polyphosphate ($M^I_{n+2}P_nO_{3n+1}$ bzw. $M^I_nH_2P_nO_{3n+1}$) einteilen.

[0097] Der Begriff "Metaphosphate" war ursprünglich die allgemeine Bezeichnung für kondensierte Phosphate der Zusammensetzung $M_n[P_nO_{3n}]$ (M = einwertiges Metall), ist heute aber meist eingegrenzt auf Salze mit ringförmigen Cyclo(poly)phosphat-Anionen. Bei n = 3, 4, 5, 6 usw. spricht man von Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-Metaphosphaten. usw. Nach der systematischen Nomenklatur der Isopolyanionen wird z. B. das Anion mit n = 3 als cyclo-Triphosphat bezeichnet.

[0098] Metaphoaphate erhält man als Begleitstoffe des - fälschlicherweise als Natriumhexametaphosphat bezeichneten - Grahamschen Salzes durch Schmelzen von NaH_2PO_4 auf Temperaturen über 620 °C, wobei intermediär auch sogenanntes Maddrellsches Salz entsteht. Dieses und Kurrolsches Salz sind lineare Polyphosphate, die man heute meist nicht zu den Metaphosphaten zählt, die aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mit Vorzug als wasserenthärtende Substanzen einsetzbar sind.

[0099] Das kristalline, wasserunlösliche Maddrellsche Salz, $(NaPO_3)_x$ mit x >1000, das bei 200-300 °C aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. 600 °C in das cyclische Metaphosphat [$Na_3(PO_3)_3$] über, das bei 620 °C schmilzt. Die abgeschreckte, glasige Schmelze ist je nach Reaktionsbedingungen das wasserlösliche Grahamsche Salz, $(NaPO_3)_{40-50}$, oder ein glasiges kondensiertes Phosphat der Zusammensetzung $(NaPO_3)_{15-20}$, das als Calgon bekannt ist. Für beide Produkte ist noch immer die irreführende Bezeichnung Hexametaphosphate in Gebrauch. Das sogenannte Kurrotsche Salz, $(NaPO_3)_n$ mit n » 5000, entsteht ebenfalls aus der 600 °C heißen Schmelze des Maddrellschen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. 500 °C belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

[0100] Als besonders bevorzugte wasserenthärtende Substanzen aus den vorstehend genannten Klassen der kondensierten Phosphate haben sich die "Hexametaphosphate" Budit® H6 bzw. H8 der Fa. Budenheim erwiesen.

[0101] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe usw. bevorzugte Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln. Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

[0102] Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bemsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. 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.-%).

[0103] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizähnig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0104] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbilder sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

[0105] Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polyme-

ranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0106] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

(i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
(ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
(iii) geminalen Diphosphonsäuren,
(iv) Aminophosphonsäuren,
(v) Phosphonopolycarbonsäuren,
(vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

[0107] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Di-ethylen-triamin-penta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
f) Cyclodextrine.

[0108] Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt.

[0109] Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

[0110] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein könne, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

[0111] Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. 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.

[0112] 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.

[0113] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typi-

scherweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0114] Als Builder bzw. Belagsinhibitor 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.

[0115] 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.

[0116] 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.

[0117] 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.

[0118] 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.-%.

[0119] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0120] 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.

[0121] 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.

[0122] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0123] 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 C_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0124] 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.-%.

[0125] 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.

[0126] 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.

[0127] Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0128] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure 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 ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy-α-Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ε-Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenyl-amidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäue) können eingesetzt werden.

[0129] 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-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0130] 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, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0131] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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 Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (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), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), 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. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0132] 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-Satenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mitNhaltigen Tripod-Liganden sowie

Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0133] 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.

[0134] 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 mehrBleichaktivator eingesetzt werden.

[0135] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyceus 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 O-xidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

[0136] 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.

[0137] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0138] 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 Terpineol, 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, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0139] 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.

[0140] Die maschinellen Geschirrspülmittel der vorliegenden Erfindung können im Hinblick auf Korrosionsschutz an

Metalloberflächen (insbesondere an Silberoberflächen) und/oder im Hinblick auf den Schutz gläsernen Spülguts vor Glaskorrosion weiter verbessert werden.

[0141] Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist. Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Cystin und Cystein in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

[0142] Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

[0143] Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

[0144] Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

[0145] Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

[0146] Daher können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen.

[0147] Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den organischen Silberschutzmitteln oder an ihrer Stelle bestimmte Korrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein weiterer Gegenstand der vorligenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titian-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthalten, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0148] Anstelle von oder zusätzlich zu den weiter oben beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, werden in dieser bevorzugten Ausführungsform redoxaktive Substanzen eingesetzt. Diese Substanzen sind anorganische redoxaktive Substanzen aus den genannten Gruppen, wobei Metallsalze und/oder Metallkomplexe bevorzugt sind, bei denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0149] Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

[0150] Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder meh-

reren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzähnig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

[0151] Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

[0152] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn (II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ sowie deren Gemische., so daß bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

[0153] Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO_3-Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5, VO_2, V_2O_4) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $Ti(SO_4)_2$-Lösung entstehende Titanylsulfat, $TiOSO_4$.

[0154] Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Camaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der Silberbehandlung leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

[0155] Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in den erfindungsgemäßen flüssigen wäßrigen maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0156] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, die im Hinblick auf den Korrosionsschutz an Glasoberflächen weiter verbessert wurden.

[0157] Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines maschinellen Geschirrspülmittels ist neben dessen Reinigungsleistung das optische Erscheinungsbild des trockenen Geschirrs nach erfolgter Reinigung. Eventuell auftretende Calciumcarbonat-Ablagerungen auf Geschirr oder im Maschineninnenraum können beispielsweise die Kundenzufriedenheit beeinträchtigen und haben damit ursächlichen Einfluß auf den wirtschaftlichen Erfolg eines derartigen Reinigungsmittels. Ein weiteres seit langem bestehendes Problem beim maschinellen Geschirrspülen ist die Korrosion von Glasspülgut, die sich in der Regel durch Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch durch ein Irisieren der Glasoberfläche äußern kann. Die beobachteten Effekte beruhen dabei im wesentlichen auf zwei Vorgängen, dem Austritt von Alkali- und Erdalkaliionen aus dem Glas in Verbindung mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, zum anderen in einer Ablagerung silikatischer Verbindungen auf der Glasoberfläche.

[0158] Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffen bestimmte Glaskorrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe enthalten.

[0159] Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze. Diese können sich während des Geschirrspülvorgangs an der Glasoberfläche anlagern und verhindern dort das in Lösung gehen von Metallionen aus dem Glasnetzwerk sowie die Hydrolyse der Silikate. Zusätzlich verhindern diese unlöslichen Zinksalze auch die Ablagerung von Silikat auf der Glasoberfläche, so daß das Glas vor den vorstehend geschilderten Folgen geschützt ist.

[0160] Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte

unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ($Zn_2(OH)_2CO_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($Zn_3(PO_4)_2$), und Zinkpyrophosphat ($Zn_2(P_2O_7)$).

[0161] Die genannten Zinkverbindungen werden in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz bzw. den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze - je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den erfindungsgemäßen Mitteln sein.

[0162] Da die unlöslichen Zinksalze während des Geschirreinigungsvorgangs größtenteils unverändert bleiben, ist die Partikelgröße der Salze ein zu beachtendes Kriterium, damit die Salze nicht auf Glaswaren oder Maschinenteilen anhaften. Hier sind erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen die unlöslichen Zinksalze eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

[0163] Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 100 µm bevorzugt.

[0164] Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

[0165] Erfindungsgemäße Mittel, die diese Stoffe enthalten, sind ebenfalls bevorzugt. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthalten, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0166] Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 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).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2- Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Pht-

halsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, VinylpyrrolidonNinylacrylat-Copolymere.

[0167] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinkacetat und das Zinkgluconat:

[0168] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinkacetat und/oder Zinkcitrat handelt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0169] Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Mittel enthält Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. Zink in oxidierter Form (berechnet als Zn^{2+}) in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0170] Zur Viskositätsregelung können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, mit deren Einsatz beispielsweise das Absetzverhalten oder die Gieß- bzw. Fließfähigkeit gezielt gesteuert werden kann. In nichtwäßrigen Systemen haben sich dabei insbesondere Kombinationen aus Strukturgebern und Verdickern bewährt.

[0171] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin

aa) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie
bb) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate.

[0172] Der Strukturgeber a) stammt aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole. Diese Stoffe werden eingesetzt, um die physikalische Stabilität der Mittel zu gewährleisten und die Viskosität einzustellen. Obwohl herkömmliche Verdickungsmittel wie Polyacrylate oder Polyurethane in nichtwäßrigen Medien versagen, gelingt die Viskositätsregelung mit den genannten Substanzen im nichtwäßrigen System.

[0173] Bentonite sind verunreinigte Tone, die durch Verwitterung vulkanischer Tuffe entstanden sind. Aufgrund ihres hohen Gehalts an Montmorillonit besitzen Bentonite wertvolle Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Ionenaustauschvermögen und Thixotropie. Es ist dabei möglich, die Eigenschaften der Bentonite dem Verwendungszweck entsprechend zu modifizieren. Bentonite sind als Tonbestandteil in tropischen Böden häufig und werden als Natrium-Bentonit z.B. in Wyoming/USA abgebaut. Natrium-Bentonit weist die günstigsten anwendungstechnischen Eigenschaften (Quellfähigkeit) auf, so daß seine Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Natürlich vorkommende

Calcium-Bentonite stammen beispielsweise aus Mississippi/USA oder Texas/USA bzw. aus Landshut/D. Die natürlich gewonnenen Ca-Bentonite werden künstlich durch Austausch von Ca gegen Na in die quellfähigeren Na-Bentonite umgewandelt.

[0174] Den Hauptbestandteile der Bentonite bilden sogenannte Montmorillonite, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch in reiner Form eingesetzt werden können. Montmorillonite sind zu den Phyllosilicaten und hier zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonminerale, die monoklin-pseudohexagonal kristallisieren. Montmorillonite bilden überwiegend weiße, grauweiße bis gelbliche, völlig amorph erscheinende, leicht zerreibliche, im Wasser quellende, aber nicht plastisch werdende Massen, die durch die allgemeinen Formeln

$$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]\cdot nH_2O \text{ bzw.}$$

$$Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O\cdot nH_2O \text{ bzw.}$$

$$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \text{ (bei } 150^\circ \text{ getrocknet)}$$

beschrieben werden können.

[0175] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturgeber Montmorillonite eingesetzt werden. Montmorilionite besitzen eine Dreischicht-Struktur, die aus zwei Tetraeder-Schichten besteht, die über die Kationen einer Oktaeder-Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Die Schichten sind nicht starr verbunden, sondern können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2-7fachen Menge) und anderen Substanzen wie z.B. Alkoholen, Glykolen, Pyridin, □-Picolin, Ammonium-Verbindungen, Hydroxy-Aluminosilicat-Ionen usw. aufquellen. Die oben angegebenen. Formeln stellen nur angenäherte Formeln dar, da Montmorillonite ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen. So kann Al gegen Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn, Cr, Cu und andere Ionen ausgetauscht werden. Als Folge einer solchen Substitution resultiert eine negative Ladung der Schichten, die durch andere Kationen, bes. Na^+ und Ca^{2+} ausgeglichen wird.

[0176] In Kombination mit den Bentoniten oder als Ersatz für sie, wenn ihre Verwendung nicht gewünscht wird, können mindestens teilweise veretherte Sorbitole als Strukturgeber eingesetzt werden.

[0177] Sorbitol ist ein zu den Hexiten gehörender 6-wertiger Alkohol (Zuckeralkohol), der intramolekular relativ leicht ein oder zwei Mol Wasser abspaltet und cyclische Ether bildet (beispielsweise Sorbitan und Sorbid). Die Abspaltung von Wasser ist auch intermolekular möglich, wobei sich nichtcyclische Ether aus Sorbitol und den betreffenden Alkoholen bilden. Auch hier ist die Ausbildung von Mono-Ethem und Bis-Ethern möglich, wobei auch höhere Veretherungsgrade wie 3 und 4 auftreten können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende mindestens teilweise veretherte Sorbitole sind zweifach veretherte Sorbitole, von denen das Dibenzylidensorbitol besonders bevorzugt ist. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Strukturgeber zweifach veretherte Sorbitole, insbesondere Dibenzylidensorbitol, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die Strukturgeber in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel und auf die Aktivsubstanz der Strukturgeber enthalten. Bevorzugte Mittel enthalten den Strukturgeber in Mengen von 0,2 bis 0,9 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,25 bis 0,75 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0178] Als Verdicker können die bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate enthalten. Prinzipiell können hierbei die genannten Salze aller Metalle eingesetzt werden, wobei die Alkalimetallsalze bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verdicker Alkalicarbonat(e), Alkalisulfat(e) und/oder amorphe(s) und/oder kristalline(s) Alkalidisilikat(e), vorzugsweise Natriumcarbonat, Natriumsulfat und/oder amorphes oder kristallines Natriumdisilikat eingesetzt.

[0179] Die bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Verdicker in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Besonders bevorzugte Mittel enthalten den oder die Verdicker in Mengen von 7,5 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 26 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0180] Im Hinblick auf eine erhöhte Absetzstabilität ist es bevorzugt, daß die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Feststoffe möglichst feinteilig eingesetzt werden. Dies ist insbesondere bei den anorganischen Verdickern und bei den Bleichmitteln von Vorteil. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen die mittlere Teilchengröße der Bleichmittel und Verdicker sowie der optional einzusesetzenden Builder weniger als 75 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 25 µm beträgt.

[0181] Die erfindungsgemäßen flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel können zur Einstellung einer eventuell

gewünschten höheren Viskosität auch andere Viskositätsregler bzw. Verdickungsmittel enthalten. Hierbei sind sämtliche bekannten Verdickungsmittel einsetzbar, also solche auf der Basis natürlicher oder synthetischer Polymere.

[0182] Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

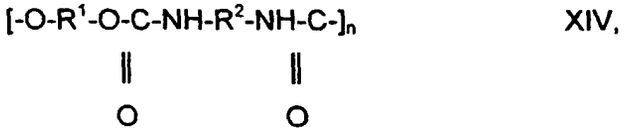
[0183] Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0184] Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β-D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell)erhältlich.

[0185] Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

[0186] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einzusetzende Verdickungsmittel sind Polyurethane oder modifizierte Polyacrylate, die, bezogen auf das gesamte Mittel, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden können.

[0187] Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel XIV beschreiben



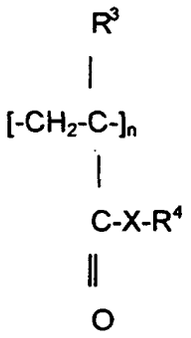
$$[\text{-O-}R^1\text{-O-C(=O)-NH-}R^2\text{-NH-C(=O)-}]_n \qquad \text{XIV,}$$

in der R^1 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R^2 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R^1 ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{2-12}-Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel XIV dadurch unterscheiden, daß an den Rest R^1 weitere -O-CO-NH-Gruppen gebunden sind.

[0188] Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^2 = C_6H_3\text{-}CH_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $R^2 = C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4$) oder Hexamethylendiisocyanat [HMDI, $R^2 = (CH_2)_6$] hergestellt.

[0189] Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol®PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm&Haas), Borchigel® L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex® BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser /Butylglycol, Dimed), Nopco® DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltrigylcol,Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Digylcolether, Rohm&Haas) und Rilanit® VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist bei der Verwendung wäßriger Dispersionen darauf zu achten, daß der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel innerhalb der vorstehend genannten Grenzen bleibt. Falls der Einsatz der wäßrigen Dispersionen aus diesen Gründen nicht möglich ist, können Dispersionen in anderen Lösungsmitteln, oder auch die Feststoffe eingesetzt werden.

[0190] Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel XV beschreiben

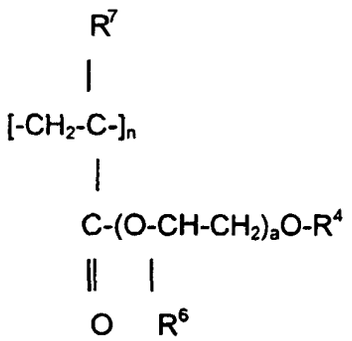


XV,

in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4}-Alk(en)ylrest, X für N-R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22}-Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α-substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen R^3 für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden (X = N-R^5) sind sowohl einfach (R^5 = H) als auch zweifach (R^5 = R^4) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten C_{8-22}-Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylestern (X = O) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxlierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

[0191] Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel II gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereinheiten, die der Formel II genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind beispielsweise auch Copolymere aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische -COO^--Gruppen besitzen.

[0192] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel XVa genügen



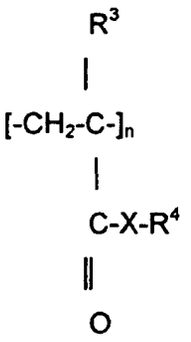
XVa,

in der R^4 für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_{8-22}-Alk(en)ylrest, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H oder CH_3 stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R^4 ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt

ethoxyliert (R^6=H)ist.

[0193] Produkte der Formel XVa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R^4 für einen Stearylrest, R^6 ist ein Wasserstoffatom, R^7 ist H oder CH_3 und der Ethoxylierungsgrad a ist 20. Auch bei dieser Dispersion gilt das zum Wassergehalt der Mitttel vorstehend Gesagte.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel XV



XV,

in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4}-Alk(en)ylrest, X für N-R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22}-Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

[0194] Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte Reinigungsmittelzusammensetzungen haben Viskositäten von 1000 bis 4000 mPas wobei Werte zwischen 1300 bis 3000 mPas besonders bevorzugt sind. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel liegt in 1 Gew.%-iger Lösung in destilliertem Wasser vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 7 bis 11, besonders bevorzugt zwischen 8 und 10 und insbesondere zwischen 8,5 und 9,5.

[0195] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, die im Hinblick auf die Dosierbarkeit durch den Verbraucher weiter verbessert wurden.

[0196] Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen können dem Verbraucher in herkömmlichen Behältern, beispielsweise Flaschen, Schraubgläsern, Kanistern, Ballons, Bechern oder Spritzgefäßen angeboten werden, aus denen er diese zur Anwendung dosiert. Höherviskose Produkte können auch in Tuben oder Dosierspendern wie sie von Zahnpasta oder Dichtungsmassen bekannt sind, angeboten werden. Solche Behälter werden heute üblicherweise aus nicht wasserlöslichen Polymeren gefertigt und können beispielsweise aus allen üblichen wasserunlöslichen Verpackungsmaterialien bestehen, die dem Fachmann auf diesem Gebiet wohlbekannt sind. Als bevorzugte Polymere sind dabei insbesondere Kunststoffe auf Kohlenwasserstoff-Basis zu nennen. Zu den besonders bevorzugten Polymeren gehören Polyethylen, Polypropylen (weiter bevorzugt orientiertes Polypropylen) und PolymerMischungen wie beispielsweise Mischungen der genannten Polymere mit Polyethylenterephthalat. Weiter kommen auch eines oder mehrere Polymere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polysulfone, Polyacetale, wasserunlösliche Cellulosederivate, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat sowie Mischungen der genannten Polymere oder die genannten Polymere umfassende Copolymere in frage.

[0197] Es kann aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher vorportionierte erfindungsgemäße Mittel an die Hand zu geben, damit er die ihm von der Angebotsform "Tablette" her bekannten Dosiervorteile nutzen und mit der schnellen Löse- und Freisetzungsgeschwindigkeit sowie den Leistungsvorteilen der erfindungsgemäßen Mittel kombinieren kann. Solche vorportionierten erfindungsgemäßen Mittel können ebenfalls in wasserunlöslichen Verpackungen vorliegen, so daß der Verbraucher diese vor der Benutzung in geeigneter Weise öffnen muß. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, portionierte erfindungsgemäße Mittel so zu verpacken, daß der Verbraucher sie ohne weitere Handhabungsschritte direkt, d.h. mitsamt der Verpackung, in die Geschirrspülmaschine geben kann. Solche Verpackungen umfassen wasserlösliche oder -zersetzbare Verpackungen wie Beutel aus wasserlöslicher Folie (sogenannte Pouches), Beutel oder andere Verpackungen aus wasserlöslichen oder -zersetzbaren Vliesen oder auch flexible oder starre Körper aus wasserlöslichen Polymeren, vorzugsweise in Form befüllter Hohlkörper, welche beispielsweise durch Tiefziehen, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrieren usw. hergestellt werden können.

[0198] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

[0199] Bevorzugt umfassen erfindungsgemäße nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist nicht auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung infrage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten sind als Umhüllung für die nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

[0200] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das das nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete verarbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel oder mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln selbst befüllt wurden.

[0201] Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichnet den gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

[0202] Zusammenfassend sind sowohl Hohlkörper beliebiger Gestalt, die durch Spritzgießen, Flaschenblasen, Tiefziehen usw. hergestellt werden können, als auch Hohlkörper aus Folien, insbesondere Beutel (sogenannte Pouches) als Verpackungen für portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt. Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind somit dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.

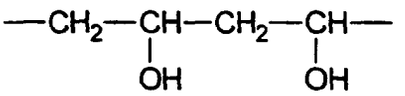
[0203] Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß die nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel optimal gegen Einflüsse der Umwelt, insbesondere gegen Feuchtigkeit geschützt sind. Außerdem läßt sich mit diesen abgeschlossenen Umfassungen die Erfindung dahingehend weiterentwickeln, daß die Reinigungsmittel zum Schutz des Inhalts der Umfassung(en) vor Feuchtigkeit wenigstens ein Gas enthalten, siehe unten.

[0204] Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

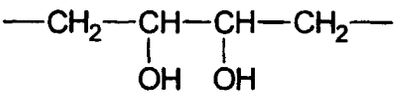
[0205] Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

[0206] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

[0207] "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

[0208] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98-99 bzw. 87-89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

[0209] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0210] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0211] Vorzugsweise werden als Materialien für die Umhüllung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

[0212] Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

[0213] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

[0214] Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 - 27	230
Vinex® 2019	88	15 - 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 - 27	170
Vinex® 2025	88	25 - 45	192
Gohsefimer® 5407	30 - 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

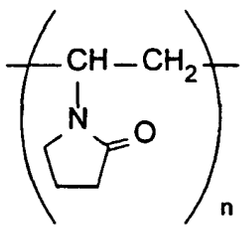
[0215] Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

[0216] Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

[0217] Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0218] Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

[0219] Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



[0220] PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

[0221] Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel

$$H\text{-}[O\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_n\text{-}OH$$

die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

[0222] Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

[0223] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

[0224] Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α-glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, ver-

zweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

[0225] Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0226] Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie enthalten mindestens ein Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die Umhüllung weist je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche Materialstärken auf, wobei erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, bei denen die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 µm, vorzugsweise 20 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 25 bis 2000 µm und insbesondere 100 bis 1500 µm beträgt.

[0227] Werden Folienbeutel (sogenannte Pouches) als Verpackung gewählt, so weist die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 µm, vorzugsweise von 2 bis 200 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 150 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm, auf.

[0228] Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüsungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepudert.

[0229] Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim maschinellen Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit - als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit entsprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

[0230] In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsak-

tive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: "Zwiebelsystem") vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

[0231] Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

[0232] Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vemetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL, beispielsweise mit Sacchariden, Polysacchariden, wie Stärke) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel in die jeweilige Flotte aufweisen.

[0233] Das wasserlösliche Hüllmaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

[0234] Erfindungsgemäße nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel, die in transparenten Umhüllungen bzw. Behältnissen verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Umhüllungen vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszensfarbstoffe erwiesen.

[0235] Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C8-C22) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C_{1-18}-Alkanolen, insbesondere C_{10-18}-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrilotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen. Antioxidantien können in den Formulierungen in Mengen bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 und insbesondere von 0,03 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

[0236] Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octyl-ester und 4-(Dime-

thylamino)benzoesäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimt-säureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzo-phenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bomylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0237] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

[0238] UV-Absorber können in den nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmitteln in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 und insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

[0239] Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe, wie sie in der US 5,082,578 offenbart werden.

[0240] Fluoreszenzstoffe können in den Formulierungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 Gew.-% enthalten sein.

[0241] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt. Die Stabilisierungsmittel werden in Mengen bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0242] Wie bereits weiter oben erwähnt, können erfindungsgemäße nichtwäßrige flüssige Geschirreinigungsmittel so verpackt werden, daß die Verpackung einerseits wasserlöslich und andererseits dicht schließend, d.h. zur Umgebung hin abgeschlossen ist. Dabei lassen sich erfindungsgemäß zwei Ausführungsformen verwirklichen:

[0243] So entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind und wenigstens ein mit dem nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas enthält/enthalten, weiter bevorzugt in einer Menge enthält/enthalten, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Umfassung(en) über dem Außendruck liegt, noch weiter bevorzugt um mindestens 1 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen dieser Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten wenigstens ein mit dem nichtwäßrigen flüssigen Geschirreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas in einer solchen Menge, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Umfassung(en) um mindestens 5 mbar, noch weiter bevorzugt um mindestens 10 mbar, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 mbar bis 50 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders im Fall der bevorzugten Ausführungsformen mit deutlich über dem Außendruck liegenden Gesamtdruck innerhalb der Umfassung(en) kann ein Zutritt von Feuchtigkeit bzw. Wasser zum Inneren der Umfassung überraschenderweise reduziert bzw. sogar zuverlässig verhindert werden. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter "Außendruck" der Druck verstanden, der auf der Umgebungsseite der Umfassung(en) herrscht und auf das Äußere der Umfassung(en) wirkt, und zwar zum Zeitpunkt des Befüllens der Umfassung mit dem jeweiligen wenigstens einen wasserfreien Gas.

[0244] Erfindungsgemäß kann/können die Umfassung(en) entweder ein wasserfreies Gas enthalten oder können mehrere wasserfreie Gase enthalten. In der Praxis ist die Beaufschlagung der Umfassung(en) mit einem Gas aufgrund der damit verbundenen geringeren Kosten bevorzugt. Unter "wasserfrei" wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß das/die Gas(e) vor der Verwendung in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen sorgfältig getrocknet werden und damit bei Verwendung kein oder nahezu kein Wasser mehr enthalten; ein gegen Null gehender Wassergehalt ist dabei bevorzugt. Der Trockenvorgang kann auf jedem dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Weg erfolgen. Ziel ist es, daß die Gase möglichst kein Wasser mehr enthalten, das mit den Komponenten in den Reinigungsmittel-Portionen reagieren könnte und damit zu einer Verschlechterung der Qualität derartiger gegen Feuchtigkeit bzw. Wasser empfindlicher Komponenten führen könnte. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung umfassen als Gas(e) wenigstens ein wasserfreies Gas, das gewählt ist aus der Gruppe N_2, Edelgas(e), CO_2, N_2O, O_2, H_2, Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe, ganz besonders N_2, das überall preiswert verfügbar ist und nach an sich bekannten Methoden vollständig "getrocknet" werden kann. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

[0245] Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portion ist/sind die Umfassung(en) abgeschlossen und enthalten wenigstens eine Substanz, die bei Reaktion mit Wasser ein mit der/den waschaktiven Zubereitung(en) nicht reagierendes Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) ansteigt. Von besonderem Vorteil sind solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen die in der/den Umfassung(en) enthaltene wenigstens eine Substanz bei Reaktion mit Wasser das wenigstens eine Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) um mindestens 1 mbar über den Außendruck ansteigt, bevorzugt um mindestens 5 mbar, besonders bevorzugt um einen Wert im Bereich von 5 bis 50 mbar höher liegt als der Außendruck. Diese Ausführungsform ist von besonderem Vorteil dahingehend, daß ihre Herstellung gegenüber derjenigen Ausführungsform, in der das Gas in der abgeschlossenen Umfassung enthalten ist, stark vereinfacht ist, da nur die wenigstens eine Substanz zugegeben werden muß, die bei Kontakt mit Feuchtigkeit/Wasser in der abgeschlossenen Umfassung wenigstens ein Gas erzeugt. Weiter wird etwaige, in die Umfassung eingedrungene Feuchtigkeit gleich von der zur Reaktion mit Wasser befähigten Substanz aufgenommen und umgesetzt und steht daher für eine Verschlechterung der Qualität der Komponenten der waschaktiven Zubereitung nicht mehr zur Verfügung. Denkbar sind auch Mischformen der Reinigungsmittel-Zubereitung, in denen von Anfang an sowohl (wenigstens) ein wasserfreies Gas in der abgeschlossenen Umfassung ist als auch eine mit Wasser zur Reaktion befähigte Substanz enthalten ist. Mit dieser Ausführungsform läßt sich in besonders guter und effizienter Weise die Verschlechterung den Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel durch einen Zutritt von Feuchtigkeit oder Wasser verhindern.

[0246] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mit Wasser ein Gas freisetzende Substanz Bestandteil der waschaktiven Zubereitung und ist - noch mehr bevorzugt - eine hygroskopische Substanz, die mit den Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) verträglich ist. Dies hat unter anderem den Vorteil, daß diese Substanz(en) Feuchtigkeit oder Wasser dann, wenn diese(s) Zutritt in das Innere der Umfassung erlangt, sofort unter Bildung eines Gases aufnimmt, das den Innendruck innerhalb der Umfassung auf einen Wert oberhalb des Atmosphärendrucks erhöht und so überraschenderweise den Zutritt weiterer Feuchtigkeit bzw. weiteren Wassers erschwert oder unmöglich macht.

[0247] Beispiele solcher Substanzen sind, ohne daß dies als beschränkend zu verstehen ist, Substanzen, die gewählt sind aus der Gruppe gebundenes Wasserstoffperoxid enthaltende Substanzen, -O-O- Gruppen enthaltende Substanzen, O-C-O- Gruppen enthaltende Substanzen, Hydride und Carbide, weiter bevorzugt eine Substanz ist, die gewählt ist aus der Gruppe Percarbonate (besonders bevorzugt Natriumpercarbonat), Persulfate, Perborate, Persäuren, $M_AM_BH_4$, worin M_A für ein Alkalimetall (besonders bevorzugt für Li oder Na) steht (beispielsweise $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $NaAlH_4$) und M_B für B oder Al steht, oder $M^I{}_2C_2$ oder $M^{II}C_2$, worin M^I für ein einwertiges Metall und M^{II} für ein zweiwertiges Metall steht (beispielsweise CaC_2).

[0248] Erfindungsgemäß bevorzugt sind Reinigungsmittel-Portionen, in denen das in der/den Umfassung(en) enthaltene wasserfreie Gas, mit dem die Umfassung(en) direkt beaufschlagt werden, gewählt ist aus der Gruppe N_2, Edelgas(e), CO_2, N_2O, O_2, H_2, Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen. Bevorzugtes Gas - oder zumindest eines der bevorzugt verwendeten Gase - ist N_2, und zwar aufgrund der Tatsache, daß Stickstoff überall preiswert gewinnbar zur Verfügung steht und gut mit herkömmlichen Mitteln getrocknet werden kann bzw. getrocknet bevorratet werden kann.

[0249] Ebenfalls bevorzugt sind gemäß der Erfindung solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen das innerhalb der Umfassung von der mit Wasser oder Feuchtigkeit reaktiven Substanz gebildete wenigstens eine Gas gewählt ist aus der Gruppe CO_2, N_2, H_2, O_2, gasförmige Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Methan, Ethan, Propan oder eine Mischung mehrerer der genannten Gase. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Patentansprüche

1. Nichtwässriges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend unter 5 Gew.-% an freiem Wasser in den Mitteln sowie

   a) 1 bis 60 Gew.-% nichtwäßrige(s) Lösungsmittel,
   b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

      i) ungesättigten Carbonsäuren
      ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
      iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

   c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
   d) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die nichtwäßrige(n) Lösungsmittel ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylengylcol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das/die nichtwäßrige(n) Lösungsmittel in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(III)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(IV)},$$

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(V)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VI)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VII)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VIII)},$$

   enthalten, in denen 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 $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthält.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 8 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das/die sulfonierte(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** der Gehalt an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, liegt.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es weiterhin

   aa) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie
   bb) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate

   enthält.

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Strukturgeber Montmorillonite eingesetzt werden.

11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Strukturgeber zweifach veretherte Sorbitole, insbesondere Dibenzylidensorbitol, eingesetzt werden.

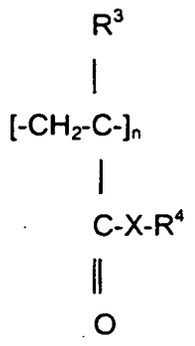
12. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es den Strukturgeber in Mengen von 0,2 bis 0,9 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,25 bis 0,75 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,3 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

13. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße der Bleichmittel und Verdicker sowie der optional einzusesetzenden Builder weniger als 75 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 25 µm beträgt.

14. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als wasserlösliche Gerüststoffe Citrate und/oder Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat)enthält.

15. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

16. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel XV



XV,

in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4}-Alk(en)ylrest, X für N-R^5 oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22}-Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

17. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

18. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Viskosität von 500 bis 5000 mPas, vorzugsweise von 1000 bis 4000 mPas und insbesondere von 1300 bis 3000 mPas, aufweist.

19. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung der Zusammensetzung in destilliertem Wasser zwischen 7 und 11, vorzugsweise zwischen 8 und 10 und insbesondere zwischen 8,5 und 9,5 liegt.

20. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titian-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder-Komplexe enthält, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

21. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Metallsalze und/oder Metallkomplexe in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind, wobei bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

22. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe, vorzugsweise ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthält.

23. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** es unlösliche Zinksalze enthält, die eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

24. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** es portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt und bevorzugt eine Wandstärke von 10 bis 5000 µm, vorzugsweise von 20 bis 3000 µm, besonders bevorzugt von 25 bis 2000 µm und insbesondere von 100 bis 1500 µm aufweist.

25. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

26. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt, wobei Polyvinylakohole bevorzugt sind, deren Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

Claims

1. Nonaqueous machine dishwasher product comprising less than 5% by weight of free water in the compositions and

   a) 1 to 60% by weight of nonaqueous solvent(s),
   b) 0.1 to 70% by weight of copolymers of

      i) unsaturated carboxylic acids
      ii) monomers containing sulphonic acid groups
      iii) optionally further ionic or nonionogenic monomers

   c) 5 to 30% by weight of nonionic surfactant(s)
   d) 20 to 50% by weight of one or more water-soluble builders.

2. Machine dishwasher product according to Claim 1, **characterized in that** the nonaqueous solvent(s) is/are chosen from the group of polyethylene glycols and polypropylene glycols, glycerol, glycerol carbonate, triacetin, ethylene glycol, propylene glycol, propylene carbonate, hexylene glycol, ethanol, and n-propanol and/or isopropanol.

3. Machine dishwasher product according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** it comprises the nonaqueous solvent(s) in amounts of from 5 to 50% by weight, preferably from 7.5 to 40% by weight and in particular from 10 to 30% by weight, in each case based on the total composition.

4. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** it comprises, as ingredient b), one or more copolymers which contain structural units of the formulae III and/or IV and/or V and/or VI and/or VII and/or VIII

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(III)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(IV)},$$

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(V)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VI)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VII)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VIII)},$$

   in which m and p are in each case a whole natural number between 1 and 2000, and Y is a spacer group which is chosen from substituted or unsubstituted aliphatic, aromatic or araliphatic hydrocarbon radicals having 1 to 24 carbon atoms, where spacer groups in which Y is $-O-(CH_2)_n-$ where n = 0 to 4, is $-O-(C_6H_4)-$, is $-NH-C(CH_3)_2$ or $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ are preferred.

5. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** it additionally comprises one or more substances from the group of acidifying agents, chelate complexing agents or of the deposit-inhibiting polymers.

6. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** it comprises 5 to 25% by weight, preferably 6 to 22.5% by weight, particularly preferably 7.5 to 20% by weight and in particular 8 to 17.5% by weight, of nonionic surfactant(s).

7. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** it comprises the sulphonated copolymer(s) 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 dishwasher product according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the content of free water, i.e. water not present in the form of water of hydration and/or water of constitution, is less than 2% by weight, preferably less than 1% by weight and in particular even less than 0.5% by weight, in each case based on the product.

9. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** it further comprises

aa) 0.1 to 1.0% by weight of one or more structure-imparting agents from the group of bentonites and/or at least partially etherified sorbitols, and
bb) 5.0 to 30% by weight of one or more thickeners from the group of carbonates, sulphates and amorphous or crystalline disilicates.

10. Machine dishwasher product according to Claim 9, **characterized in that** montmorillonites are used as structure-imparting agents.

11. Machine dishwasher product according to either of Claims 9 and 10, **characterized in that** dietherified sorbitols, in particular dibenzylidenesorbitol, are used as structure-imparting agents.

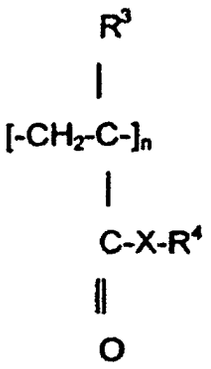
12. Machine dishwasher product according to any of Claims 9 to 11, **characterized in that** it comprises the structure-imparting agent in amounts of from 0.2 to 0.9% by weight, preferably in amounts of from 0.25 to 0.75% by weight, and in particular in amounts of from 0.3 to 0.5% by weight, in each case based on the total product.

13. Machine dishwasher product according to any of Claims 9 to 12, **characterized in that** the average particle size of the bleaches and thickeners and of the optionally used builders is less than 75 μm, preferably less than 50 μm and in particular less than 25 μm.

14. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 13, **characterized in that** it comprises, as water-soluble builders, citrates and/or phosphates, preferably alkali metal phosphates, particularly preferably pentasodium or pentapotassium triphosphate (sodium or potassium tripolyphosphate).

15. Machine dishwasher product according to Claim 14, **characterized in that** it comprises the water-soluble builder (s) in amounts of from 22.5 to 45% by weight, preferably from 25 to 40% by weight and in particular from 27.5 to 35% by weight, in each case based on the total product.

16. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 14, **characterized in that** it additionally comprises 0.01 to 5% by weight, preferably 0.02 to 4% by weight, particularly preferably 0.05 to 3% by weight and in particular 0.1 to 1.5% by weight, of a polymeric thickener, preferably from the group of polyurethanes or of modified polyacrylates, particularly preferably thickeners of the formula XV



XV,

in which R^3 is H or a branched or unbranched C_{1-4}-alk(en)yl radical, X is N-R^5 or O, R^4 is an optionally alkoxylated branched or unbranched, possibly substituted C_{8-22}-alk(en)yl radical, R^5 is H or R^4, and n is a natural number.

17. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 16, **characterized in that** it additionally comprises enzymes and/or enzyme preparations, preferably solid and/or liquid protease preparations and/or amylase preparations, in amounts of from 1 to 5% by weight, preferably from 1.5 to 4.5 and in particular from 2 to 4% by weight, in each case based on the total product.

18. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 17, **characterized in that** it has a viscosity of from 500 to 5000 mPas, preferably from 1000 to 4000 mPas and in particular from 1300 to 3000 mPas.

19. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 18, **characterized in that** the pH of a 1% strength by weight solution of the composition in distilled water is between 7 and 11, preferably between 8 and 10 and in particular between 8.5 and 9.5.

20. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 19, **characterized in that** it additionally comprises one or more redox-active substances from the group of manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt and cerium salts and/or complexes, where the metals are preferably present in one of the oxidation states II, III, IV, V or VI.

21. Machine dishwasher product according to Claim 20, **characterized in that** the metal salts and/or metal complexes are present in an amount of from 0.05 to 6% by weight, preferably 0.2 to 2.5% by weight, based on the total product, where preferred metal salts and/or metal complexes are chosen from the group $MnSO_4$, Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetylacetonate, Mn(II) [1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate], V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

22. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 21, **characterized in that** it additionally comprises one or more magnesium and/or zinc salts and/or magnesium and/or zinc complexes, preferably one or more magnesium and/or zinc salt(s) at least of one monomeric and/or polymeric organic acid.

23. Machine dishwasher product according to Claim 22, **characterized in that** it comprises insoluble zinc salts which have a particle size below 1.7 millimetres.

24. Machine dishwasher product according to any of Claims 1 to 23, **characterized in that** it is packaged in portions in a water-soluble enclosure, where the enclosure preferably comprises one or more materials from the group of polymers containing acrylic acid, polyacrylamides, oxazoline polymers, polystyrenesulphonates, polyurethanes, polyesters and polyethers and mixtures thereof and preferably has a wall thickness of from 10 to 5000 μm, preferably from 20 to 3000 μm, particularly preferably from 25 to 2000 μm and in particular from 100 to 1500 μm.

25. Machine dishwasher product according to Claim 24, **characterized in that** the water-soluble enclosure comprises a sachet made of water-soluble film and/or an injection-moulded part and/or a blow-moulded part and/or a deep-drawn part, where the enclosure preferably comprises one or more water-soluble polymer(s), preferably a material from the group of (optionally acetalized) polyvinyl alcohol (PVAL), polyvinylpyrrolidone, polyethylene oxide, gelatin, cellulose, and derivatives thereof and mixtures thereof, more preferably (optionally acetalized) polyvinyl alcohol (PVAL).

26. Machine dishwasher product according to Claim 25, **characterized in that** the enclosure comprises a polyvinyl alcohol whose degree of hydrolysis is 70 to 100 mol%, preferably 80 to 90 mol%, particularly preferably 81 to 89 mol% and in particular 82 to 88 mol%, preference being given to polyvinyl alcohols whose molecular weight is in the range from 10 000 to 100 000 $gmol^{-1}$, preferably from 11 000 to 90 000 $gmol^{-1}$, particularly preferably from 12 000 to 80 000 $gmol^{-1}$ and in particular from 13 000 to 70 000 $gmol^{-1}$.

Revendications

1. Produit vaisselle non aqueux pour le lavage en machine, contenant moins de 5% en poids d'eau libre dans les produits ainsi que

a) 1 à 60% en poids de solvant(s) non aqueux,
b) 0,1 à 70% en poids de copolymères

i) d'acides carboxyliques insaturés
ii) de monomères contenant des groupes sulfoniques
iii) éventuellement d'autres monomères ioniques ou non ionogènes

c) 5 à 30% de tensio-actif(s) non ionique(s)
d) 20 à 50% en poids d'un ou plusieurs agents structurants hydrosolubles.

2. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le ou les solvants non aqueux sont choisis dans le groupe formé par les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols, la glycérine, le carbonate de glycérine, la triacétine, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le carbonate de propylène, l'hexylèneglycol, l'éthanol ainsi que le n-propanol et/ou l'isopropanol.

3. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**il contient le ou les solvants non aqueux en des quantités de 5 à 50% en poids, de préférence de 7,5 à 40% en poids, et en particulier de 10 à 30% en poids, à chaque fois par rapport au produit entier.

4. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**il contient en tant qu'ingrédient b) un ou plusieurs copolymères, qui contiennent les motifs structuraux de formules III et/ou IV et/ou V et/ou VI et/ou VII et/ou VIII

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(III)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(IV)},$$

$$-[CH_2\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(V)},$$

$$-[CH_2\text{-}C(CH_3)COOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VI)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}CHC(O)\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VII)},$$

$$-[HOOCCH\text{-}CHCOOH]_m\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)C(O)O\text{-}Y\text{-}SO_3H]_p- \quad \text{(VIII)},$$

dans lesquelles, m est p représentent à chaque fois un nombre entier naturel compris entre 1 et 2 000 et Y représente un groupe intercalaire qui est choisi parmi les résidus d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou araliphatiques, substitués ou non substitués, ayant de 1 à 24 atomes de carbone, les groupes intercalaires dans lesquels Y représente $-O\text{-}(CH_2)_n-$ avec n = 0 à 4, $-O\text{-}(C_6H_4)-$, $-NH\text{-}CH(CH_3)_2-$ ou $-NH\text{-}CH(CH_2CH_3)-$, étant préférés.

5. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus une ou plusieurs substances du groupe formé par les agents d'acidification, les agents complexants chélatants, ou les polymères anti-dépôt.

6. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**il contient de 5 à 25% en poids, de préférence de 6 à 22,5% en poids, de manière particulièrement préférée de 7,5 à 20% en poids, et en particulier de 8 à 17,5% en poids de tensio-actif(s) non ionique(s).

7. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**il contient le ou les copolymères sulfonés en des quantités de 0,25 à 50% en poids, de préférence de 0,5 à 35% en poids, de manière particulièrement préférée de 0,75 à 20% en poids, et en particulier de 1 à 15% en poids.

8. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la teneur en eau libre, à savoir, non pas sous la forme d'eau d'hydratation et/ou d'eau de constitution, est inférieure à 2% en poids, de préférence inférieure à 1% en poids, et même en particulier inférieure à 0,5% en poids, à chaque fois par rapport au produit.

9. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**il contient encore

aa) de 0,1 à 1,0% en poids d'un ou plusieurs agents structurants du groupe formé par les bentonites et/ou au moins les sorbitols partiellement éthérés, ainsi que
bb) 5,0 à 30% en poids d'un ou plusieurs épaississants du groupe formé par les carbonates, sulfates et disilicates amorphes ou cristallins.

10. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** des montmorillonites sont mises en oeuvre en tant qu'agents structurants.

11. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce que** des sorbitols deux fois éthérés, en particulier le dibenzylidène-sorbitol, sont mis en oeuvre en tant qu'agents structurants.

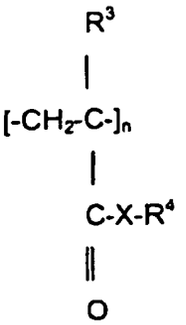
12. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce qu'**il contient l'agent structurant en des quantités de 0,2 à 0,9% en poids, de préférence en des quantités de 0,25 à 0,75% en poids, et en particulier en des quantités de 0,3 à 0,5% en poids, à chaque fois par rapport au produit entier.

13. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, **caractérisé en ce que** la granulométrie moyenne de l'agent de blanchiment et de l'épaississant, ainsi que des builders à mettre en oeuvre en option, est inférieure à 75 µm, de préférence inférieure à 50 µm, et en particulier inférieure à 25 µm.

14. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'**il contient en tant que substances structurantes hydrosolubles, des citrates et/ou des phosphates, de préférence des phosphates de métal alcalin, avec une préférence particulière pour le triphosphate pentasodique ou pentapotassique (tripolyphosphate de sodium ou de potassium).

15. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'**il contient le ou les substances structurantes hydrosolubles en des quantités de 22,5 à 45% en poids, de préférence de 25 à 40% en poids et en particulier de 27,5 à 35% en poids, à chaque fois par rapport au produit entier.

16. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus 0,01 à 5% en poids, de préférence 0,02 à 4% en poids, de manière particulièrement préférée de 0,05 à 3% en poids, et en particulier de 0,1 à 1,5% en poids d'un épaississant polymère, de préférence du groupe des polyuréthanes ou des polyacrylates modifiés, avec une préférence particulière pour les épaississants de formule XV



XV,

dans laquelle R^3 représente un atome de H ou un résidu alkyle ou alcényle en C_1 à C_4, ramifié ou non ramifié, X

représente N-R^5 ou O, R^4 représente un résidu alkyle ou alcényle en C_8 à C_{22}, ramifié ou non ramifié, éventuellement alcoxylé, éventuellement substitué, R^5 représente un atome de H ou R^4 et n représente un nombre entier naturel.

17. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus des enzymes et/ou des préparations d'enzymes, de préférence des préparations de protéases et/ou des préparations d'amylases, solides et/ou liquides, en des quantités de 1 à 5% en poids, de préférence de 1,5 à 4,5 et en particulier de 2 à 4% en poids, à chaque fois par rapport au produit entier.

18. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'**il présente une viscosité de 500 à 5 000 mPa.s, de préférence de 1 000 à 4 000 mPa.s, et en particulier de 1300 à 3 000 mPa.s.

19. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** la valeur de pH d'une solution à 1% en poids de la composition dans de l'eau distillée, est comprise entre 7 et 11, de préférence entre 8 et 10, et en particulier entre 8,5 et 9,5.

20. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus une ou plusieurs substances à activité rédox, issues du groupe des sels et/ou complexes du manganèse, titane, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt et cérium, les métaux existant de préférence dans l'un des états d'oxydation II, III, IV, V ou VI.

21. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 20, **caractérisé en ce que**, les sels métalliques et/ou les complexes métalliques, sont contenus en une quantité de 0,05 à 6% en poids, de préférence de 0,2 à 2,5% en poids, par rapport au produit entier, les sels métalliques et/ou les complexes métalliques préférés étant choisis dans le groupe formé par $MnSO_4$, le citrate de Mn(II), le stéarate de Mn(II), l'acétylacétonate de Mn(II), le 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonate de Mn(II), V_2O_5, V_2O_4, VO_2, $TiOSO_4$, K_2TiF_6, K_2ZrF_6, $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

22. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce qu'**il contient en plus un ou plusieurs sels de magnésium et/ou de zinc, et/ou complexes de magnésium et/ou de zinc, de préférence, un ou plusieurs sels de magnésium et/ou de zinc d'au moins un acide organique monomère et/ou polymère.

23. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 22, **caractérisé en ce qu'**il contient des sels de zinc insolubles, qui présentent une taille de particule inférieure à 1,7 millimètre.

24. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce qu'**il est emballé en portions dans une enveloppe hydrosoluble, l'enveloppe comprenant de préférence un ou plusieurs matériaux issus du groupe formé par les polymères contenant de l'acide acrylique, les polyacrylamides, les polymères de l'oxazoline, les poly(sulfonates de styrène), les polyuréthanes, les polyesters, et les polyéthers, et leurs mélanges, et présente de préférence une épaisseur de paroi de 10 à 5 000 μm, de préférence de 20 à 3 000 μm, de manière particulièrement préférée de 25 à 2 000 μm et en particulier de 100 à 1 500 μm.

25. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** l'enveloppe hydrosoluble comprend un sachet constitué d'une feuille hydrosoluble et/ou d'une pièce moulée par injection et/ou d'une pièce moulée par soufflage, et/ou d'une pièce d'emboutissage profond, l'enveloppe comprenant de préférence un ou plusieurs polymères hydrosolubles, de préférence une matière issue du groupe formé par le poly(alcool vinylique) (PVAL), (éventuellement acétalysé), la polyvinyl-pyrrolidone, le poly(oxyde d'éthylène), la gélatine, la cellulose, et leurs dérivés et leurs mélanges, le poly(alcool vinylique) (PVAL) (éventuellement acétalysé) étant davantage préféré.

26. Produit vaisselle pour le lavage en machine selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un poly(alcool vinylique), dont le degré d'hydrolyse est de 70 à 100% en moles, de préférence de 80 à 90% en moles, de manière particulièrement préférée de 81 à 89% en moles, et en particulier de 82 à 88% en moles, les poly(alcool vinylique)s étant préférés, dont la masse moléculaire est dans la plage de 10 000 à 100 000 g/mol, de préférence de 11 000 à 90 000 g/mol, de manière particulièrement préférée de 12 000 à 80 000 g/mol, et en particulier de 13 000 à 70 000 g/mol.