

(19)



(11)

EP 1 524 313 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
15.12.2021 Patentblatt 2021/50

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 1/08** (2006.01)
C11D 1/06 (2006.01) **C11D 1/90** (2006.01)
C11D 1/75 (2006.01) **C11D 1/88** (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
14.03.2007 Patentblatt 2007/11

(21) Anmeldenummer: **04023137.5**

(22) Anmeldetag: **29.09.2004**

(54) **Maschinengeschirreiniger mit verbesserten Spüleigenschaften**

MACHINE DISHWASHING COMPOSITION WITH IMPROVED RINSING PROPERTIES

COMPOSITION POUR LAVE-VAISSELLE AVEC DES PROPRIÉTÉS DE RINCAGE AMELIORÉES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **01.10.2003 EP 03022032**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.2005 Patentblatt 2005/16

(73) Patentinhaber: **Dalli-Werke GmbH & Co. KG 52224 Stolberg (DE)**

(72) Erfinder:

- **Van Ommen, Janco 8022 PD Zwolle (NL)**

- **De Boer, Robbert 8167 PH Oene (NL)**

(74) Vertreter: **f & e patent Braunsberger Feld 29 51429 Bergisch Gladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 571 198 EP-A2- 0 851 022
WO-A-94/07974 WO-A-94/07985
WO-A1-02/04583 GB-A- 2 327 948
US-A- 5 967 157

EP 1 524 313 B2

Beschreibung

- 5 **[0001]** Die Erfindung richtet sich auf eine Reinigungsmittelzusammensetzung für Geschirrspülmaschinen, deren Inhaltsstoffe zu einem verbesserten Spülergebnis führen. Insbesondere wird ein geringeres "Filming" bei gleichzeitig vermindertem "Spotting" erreicht.
- [0002]** Maschinelles Geschirrspülen besteht im Allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt im Prinzip für das maschinelle Spülen sowohl in Haushalten, wie auch im gewerblichen Bereich.
- 10 **[0003]** Ziel des maschinellen Spülens ist es ein optimales Ergebnis zu erhalten, ohne dass hierbei ein mechanisches Reiben oder Wischen wie beim Spülen von Hand möglich ist. Insbesondere soll das Spülergebnis das Bilden eines Films ("Filming") oder das Verbleiben von Tropfenrückständen ("Spotting") auf dem Geschirr verhindern.
- [0004]** Ein übliches Vorgehen für den Erhalt des gewünschten Spülergebnisses war bisher die Geschirrspülmaschine mit einer Reinigerzusammensetzung, einem Klarspülmittel und einem Salz zu befüllen, wobei die Reinigerzusammensetzung das eigentliche Waschergebnis erzielte, das Salz in den Ionenaustauscher im Maschinengeschirreiniger gefüllt wird und somit zur Reduzierung der Wasserhärte während des Reinigungs- und Spülvorganges führt; der Klarspüler bewirkt das verbesserte Abfließen des Spülwassers an dem Geschirr, um das "Spotting" gering zu halten.
- 15 **[0005]** In jüngerer Zeit wurden die genannten einzelnen Funktionen immer häufiger in kompakter Form, z.B. in sogenannten "3 in 1" Geschirreiniger-Tabletten angeboten. Hierbei übernimmt eine 3in1 Tablette die Aufgabe des Reinigens, Klarspülens und verhindert das Ausfällen von Ca- und Mg- Ionen in Form von Salzen. Bevorzugt werden die verschiedenen Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Spülvorganges freigesetzt.
- 20 **[0006]** Die für die maschinelle Reinigung von Geschirr eingesetzten Mittel können flüssig, pulverförmig, pastös oder tablettenförmig sein. Die Anwendung von Tabletten ist wegen der einfachen Handhabbarkeit und Dosierbarkeit besonders beliebt.
- [0007]** Aufgabe der Erfindung ist es, eine Reinigerzusammensetzung für eine Anwendung in Maschinengeschirreinigern bereitzustellen, die besonders gute Ergebnisse hinsichtlich des "Filmings", also des Bildens eines Films auf dem gespülten Geschirr zu bewirken, und gleichzeitig das Bilden von Tropfenrückständen ("Spotting") auf dem gespülten Geschirr zu vermeiden.
- 25 **[0008]** Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Reinigungsmittelzusammensetzung für Maschinengeschirreiniger, die (a) wenigstens ein "Carry over" Tensid, welches die allgemeine Formel $R^1O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$ aufweist, worin R^1 einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 26, besonders bevorzugt 10 bis 24 C-Atomen darstellt, x eine ganze Zahl zwischen 26 und 200 ist, y eine ganze Zahl kleiner als 100 ist und $x+y$ kleiner als 200 ist in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, (b) ein Salzfunktionspolymer aus Monomeren der Acrylsäure und/oder der Maleinsäure in Kombination mit wenigstens einem Monomeren gebildet ist, das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure, oder sulfoniertes Styrol, wobei das Salzfunktionspolymer in saurer oder neutraler Form vorliegen kann, umfasst.
- 30 **[0009]** Unter einem "Carry over"-Tensid gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Tensid zu verstehen, das wegen seines Aufbaus und seiner Eigenschaften über den gesamten Reinigungsvorgang bis hin zum letzten Spülgang in der Geschirrspülmaschine "verschleppt" wird. Auf die Details dieser Art von Tensiden wird weiter unten genauer eingegangen.
- 35 **[0010]** Die Reinigungsmittelzusammensetzung enthält ein Salzfunktionspolymer, das die Ausfällung von Ca- und Mg-Ionen in Form von Salzen verhindert bzw. das Kristallwachstum bereits gebildeter Präzipitate unterbindet.
- [0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Reinigungsmittelzusammensetzung auch ein Dispergiermittel für nicht wasserlösliche Verbindungen/Salze.
- 40 **[0012]** Die Reinigungsmittelzusammensetzung enthält ein Salzfunktionspolymer, das die Ausfällung von Ca- und Mg-Ionen in Form von Salzen verhindert bzw. das Kristallwachstum bereits gebildeter Präzipitate unterbindet.
- [0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform beinhaltet die Reinigungsmittelzusammensetzung auch ein Dispergiermittel für nicht wasserlösliche Verbindungen/Salze.
- 45 **[0014]** Die Reinigerzusammensetzung kann in jeder handelsüblichen Form konfektioniert sein, also z.B. flüssig, pastös, in Pulver-, Granulat oder Partikelform (z.B. Kügelchen, oder sogenannte "Pearls"), wird aber bevorzugt in Form eines gepressten Formkörpers eingesetzt. Der Formkörper kann ein- oder mehrphasig sein. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform stellt ein mehrphasiger gepresster Formkörper dar, wobei die einzelnen Phasen in der Spülflotte zu unterschiedlichen Zeiten gelöst werden können. Ein solcher gepresster Formkörper kann in einzelnen (oder in allen) Phasen ein geeignetes Sprengmittel beinhalten.
- 50 **[0015]** Die genannten Inhaltsstoffe Carry over-Tensid, Salzfunktionspolymer und Dispergiermittel können in mehrphasigen Tabletten in verschiedenen Phasen oder in unterschiedlichen Konzentrationen in den einzelnen Phasen vorliegen, so dass sie zu verschiedenen Zeitpunkten (in unterschiedlichen Konzentrationen) in die Spülflotte freigesetzt werden, können aber auch in allen Phasen mehrphasiger Tabletten gleichmäßig verteilt vorliegen.
- 55 **[0016]** Das Bilden des Films auf dem Geschirr kommt u.a. dadurch zustande, dass aus den Triglyceriden der im

Maschinengeschirrspüler befindlichen Speiseresten durch die Inhaltsstoffe der Reinigerzusammensetzung die Fettsäuren verseift werden. Kalkseifen als typische organische Salze schmelzen oberhalb bestimmter Temperaturen. Die Schmelztemperatur wird durch die Kettenlänge der Fettsäure bestimmt. Unterhalb dieser Schmelztemperatur fallen sie jedoch als unlösliche Seifen aus und setzen sich auf dem Geschirr ab. Um das Ausfallen in Form von Seifen zu verhindern,

kann entweder das Temperaturprofil von Spülmaschinen derart variiert werden, dass die Spülwassertemperatur die Ausfallgrenze der Kalkseifen nicht unterschreitet, oder es kann eine möglichst hohe Komplexierung der Calcium- und Magnesium-Ionen in der Spülflotte mit Hilfe eines Salzes oder eines Mittels mit einer Salzfunktion angesteuert werden.

[0017] Unter "Spotting" versteht man das Bilden von Tropfenrückständen, die auch nach dem Trocknen des Geschirrs insbesondere auf Gläsern zu sehen ist. Diese zurückbleibenden Tropfen mit gelösten Salzen hinterlassen Flecken auf dem Geschirr und den Gläsern. Um diese Tropfenbildung zu verhindern werden in üblichen Geschirreinigern Tenside eingesetzt, die die Oberflächenspannung verringern und somit ein besseres Ablaufen der Tropfen vom Geschirr erlauben.

[0018] Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von carry over Tensid(en), Salzfunktionspolymer(er) und Dispergiermittel(n) in der Geschirreinigerzusammensetzung wird auch das Spotting reduziert. Ohne an die folgende Erklärung gebunden werden zu wollen, bewirkt vermutlich der verringerte Rückstand auf dem Geschirr, dass die Wassertropfen von den somit glatteren Oberflächen besser ablaufen können. Dieser Effekt wird durch den Einsatz von Carry over-Tensiden erzielt und durch das Salzfunktionspolymer und ein Dispergiermittel zusätzlich verstärkt.

[0019] In bisherigen Spülmittelzusammensetzungen werden üblicherweise Tenside mit einem Alkohol-Anteil von bis zu C20 und einem EO-Anteil von bis zu maximal 25 Mol EO eingesetzt. Der Einsatz von Tensiden mit längeren EO Ketten in Spülmittelzusammensetzungen ist bisher nicht beschrieben.

[0020] Als Dispergiermittel für die verseiften Fettsäuren kommen alle Mittel in Betracht, die in der Lage sind nicht wasserlösliche organische Verbindungen wie z.B. Kalkseifen in einer wässrigen Zusammensetzung zu dispergieren, insbesondere bei Temperaturen, bei denen diese Verbindungen in dem wässrigen Medium als unlösliche Verbindungen vorliegen.

[0021] Solche Dispergiermittel sind dem Fachmann unter anderem aus den Bereichen der Toilettenreinigungsartikel, der Schneidöle, aus der Textilverarbeitung und dem Bereich der Industriereinigung bekannt. Unter dem Stichwort "lime soap dispersant" sind übliche Dispergiermittel leicht im Internet zu finden. Beispiele für solche Dispergiermittel sind Alkylmonopropionate, Alkyldipropionate, Cocoamphocarboxyglycinate, Alkoholethoxycarboxylate, Aminoxide, Alkyldimethylbetaine, Terephthalsäure, Cocoamido Propyl Dimethyl Betaine, Alkylamino Diacetate sowie Citronell Ester, außerdem Polymere basierend auf Acrylsäure, Maleinsäure und Alpha Olefinen. Die Dispergiermittel kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen in Mengen von 0 bis 8 Gew%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew% und insbesondere bevorzugt von 0,8 bis 2 Gew% zum Einsatz.

[0022] Als "Carry over"-Tenside werden solche Tenside bezeichnet, die aufgrund ihrer hydrophil-hydrophoben Balance im Laufe des Reinigungs- und Spülablaufs in einer Geschirrspülmaschine durch die einzelnen Reinigungs- und Spülgänge "verschleppt" werden. Eine Erklärung, die nicht bindend für die Erfindung auszulegen ist, ist, dass diese Tenside aufgrund ihrer hydrophil-hydrophoben Eigenschaften nicht der üblichen Nernst'schen Verteilung unterliegen (also nicht mit der Waschlauge und dem Spülwasser entfernt werden), sondern auch während des Reinigungs- und Spülvorganges verstärkt an Oberflächen adsorbieren. Dies bedeutet, dass diese Tenside nicht nur im ersten Wasch- bzw. Spülgang in der Spülflotte vorliegen, sondern auch noch in den letzten Spülgängen, wenn auch dort in geringerer Konzentration. Dies bewirkt, dass auch noch in den letzten Spülgängen die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt gehalten wird, was ein besseres Ablaufen der Wassertropfen von dem Spülgut erlaubt.

[0023] Tenside, die diese Aufgabe erfüllen sind Tenside der allgemeinen Formel $R_1O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$, worin R1 einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 26, besonders bevorzugt 10 bis 24 C-Atomen darstellt, x eine ganze Zahl zwischen 26 und 200 ist, y eine ganze Zahl kleiner als 100 ist und x+y kleiner als 200 ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist in wenigstens einem der eingesetzten Carry over Tenside x größer als 30, und insbesondere bevorzugt größer als 40, aber kleiner als 200. R1 ist bevorzugt ein linearer, gesättigter Kohlenwasserstoffrest.

[0024] Weitere geeignete Tenside sind nichtionische Tenside der Formel $R_2O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R_3]$, in der R2 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R3 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, bevorzugt von mindestens 25 steht.

[0025] Weitere bevorzugte einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R_4O[CH_2CH(R_5)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR_6$, in der R4 und R5 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R6 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 R6 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein. R4 und R5 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlen-

stoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R6 sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0026] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R6 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R6 ausgewählt werden, um Ethylenoxid-(R6=H) oder Propylenoxid-(R6=CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0027] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu R₄O[CH₂CH(R₆O)]_xCH₂CH(OH)CH₂OR₅ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R₄, R₅ und R₆ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R₄ und R₅ 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R₆ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0028] Besonders bevorzugte carry over Tenside der vorliegenden Erfindung bestehen zu mehr als 45 % ihres Molekulargewichtes aus hydrophilen Gruppen, bevorzugt zu mehr als 60%, besonders bevorzugt zu mehr als 70%. Der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt bevorzugter carry over Tenside liegt oberhalb von 25 °C, bevorzugt oberhalb von 30°C und besonders bevorzugt oberhalb von 35 °C. Bevorzugte carry over Tenside haben in destilliertem Wasser einen Trübungspunkt oberhalb von 85°C, bevorzugt oberhalb von 90°C und besonders bevorzugt oberhalb von 95°C.

[0029] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein carry over 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 25 Mol, besonders bevorzugt mindestens 30 Mol, insbesondere mindestens 40, 50 oder 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0030] Ein bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆-C₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 25 Mol, vorzugsweise mindestens 30 Mol und insbesondere mindestens 40, 50 oder 80 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0031] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die als Dimere vorliegen und im Vergleich zu monomeren Tensiden ausgezeichnetes Adsorptionsverhalten aufweisen. Auf die Geminotenside wird unten nochmals genauer eingegangen.

[0032] Alle genannten carry over Tenside werden in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen in Mengen von 1 bis 20 Gew% eingesetzt, bevorzugt von 1 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt von 1 bis 6 Gew%. Neben den carry over Tensiden können in den Reinigerzusammensetzungen noch weitere Tenside enthalten sein, wie unten nochmals genauer ausgeführt.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Reinigerzusammensetzung wenigstens zwei verschiedene Carry over Tenside, beispielsweise zwei Tenside mit derselben Grundformel, aber verschiedenen Gehalten an (EO)/(PO) Einheiten, beispielsweise können zwei Carry over Tenside eingesetzt werden, die beide die Grundformel R₁O(CH₂CH₂O)_x(CH₂CH₂CH₂O)_yH haben, worin R₁ in beiden Tensiden einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen darstellt und x im einen Tensid eine ganze Zahl zwischen 26 und 30 ist und im anderen Tensid eine ganze Zahl zwischen 50 und 100 ist, y jeweils eine ganze Zahl kleiner als 100 ist und x+y kleiner als 200 ist. Es können aber auch wenigstens zwei Carry over Tenside mit verschiedenen oben beschriebenen Grundformeln eingesetzt werden.

[0034] Um die Salzfunktion wie auch einen Threshold Effekt (Minimierung der Ausfällung von Salzen der Ca- und Mg-Ionen) im Spülgang bei hohen Wasserhärten zu gewährleisten, wird in der erfindungsgemäßen Reinigerzusammensetzung bevorzugt ein Polymer eingesetzt. Solche Salzfunktionspolymere sind aus dem Stand der Technik, insbesondere aus dem Bereich der Wasserbehandlung bekannt. Beispiel für solche Polymere sind Produkte vom Typ Acusol 587 (Rohm & Haas), die gleichermaßen als Calciumphosphat Inhibitoren, Anti-Filming und Dispergiermittel ausgelobt werden.

[0035] Ein gemäß der Erfindung einzusetzendes Copolymer besteht aus Monomeren der Acrylsäure und/oder der Maleinsäure in Kombination mit wenigstens einem Monomeren ausgewählt aus 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Methallylsulfonsäure, oder sulfoniertes Styrol, wobei das Salzfunktionspolymer in saurer oder neutraler Form vorliegen kann. Die Sulfonierung der einzelnen Monomere kann vor der Polymerisation vorliegen, oder erst nach erfolgter Polymerisation eingeführt werden. Der Begriff "Copolymer" umfasst in diesem Zusammenhang ein Polymer mit zwei oder mehr verschiedenen Typen von Monomeren, einschließlich beispielsweise Terpolymere.

[0036] Ein solches Salzfunktionspolymer hat ein Molekulargewicht im Bereich zwischen 3.000 und 100.000, bevorzugt von 4.000 bis 80.000.

[0037] Bevorzugt ist in dem Copolymer aus sulfonierten / nicht sulfonierten Monomeren der Anteil an nicht sulfonierten Monomeren in dem Salzfunktionspolymer von 10% bis 90 %, bevorzugt von 50% bis 80 %, der Anteil an sulfonierten

Monomeren von 10 bis 90%, bevorzugt von 20% bis 50%.

[0038] Ein solches Salzfunktionspolymer wird in die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Mengen von 0,2 bis 20 Gew%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew%, besonders bevorzugt von 0,8 bis 5 Gew% eingesetzt.

[0039] Die Reinigungsmittel-Formkörper können aus nur einer Reinigungsmittelzusammensetzung gepresst sein (eiphasige Tabletten), oder sie können aus mehreren Phasen, Schichten oder Bereichen bestehen, also z.B. zwei- oder dreiphasige Formkörper (z.B. "3 in 1") darstellen. Dabei können einzelne Bestandteile des Reinigungsmittels voneinander getrennt werden, so dass sie zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Reinigungsvorganges bereitgestellt werden.

[0040] Die Raumform der Formkörper kann in ihren Dimensionen der Einspülkammer der Geschirrspülmaschine angepaßt sein, jedoch lassen sich alle sinnvollen handhabbaren Formen gestalten. Hierzu gehören z.B. auch zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt und Formkörper mit einer platten- oder tafelförmigen Struktur. Ein bevorzugter Formkörper besteht aus abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so dass einzelne Segmente von einem solchen Riegel an Sollbruchstellen, die durch die kurzen dünnen Segmente dargestellt werden, abgebrochen und in die Dosierkammer oder den Besteckkorb der Maschine eingegeben werden können. Dies Prinzip des riegelförmigen Formkörpers kann ebenfalls in anderen geometrischen Vieleck-Formen verwirklicht werden.

[0041] Eine derart hergestellte Tablette weist vorzugsweise ein Gewicht von 5 bis 120 g, besonders bevorzugt von 10 bis 30 g auf.

[0042] Reinigungsmitteltabletten für unterschiedliche Zwecke, insbesondere für Geschirrspüler sind grundsätzlich bekannt.

[0043] Derartige als Formkörper ausgebildete Reinigungsmittelformulierungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

[0044] Bei der hier beschriebenen Erfindung kann die Zusammensetzung des Reinigungsmittels im Übrigen die für Geschirrrreiniger üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die nachfolgend beschriebenen Inhaltsstoffe der Reinigerzusammensetzung stellen lediglich bevorzugte Ausführungsformen dar.

[0045] Beispiele für bekannte und übliche Reinigungsformulierungen im Bereich der Maschinengeschirrrreiniger sind unter andern in den offengelegten Patentanmeldungen DE 101 40 535 A1, DE 199 59 589 A1, EP 0 282 482 oder DE 101 36 002 A1 beschrieben.

[0046] Für alle Ausführungsformen sind sowohl Mono-, wie auch Doppel- oder Dreifachtabletten bevorzugt.

[0047] In allen Schichten/Phasen der Reinigungstablette kann ein Sprengmittel enthalten sein, ist jedoch bevorzugt in nur einer oder in zwei (beim Vorhandensein mehrerer Schichten/Phasen) Schichten/Phasen enthalten. Dies ist bevorzugt, um eine erste Schicht/Phase, die schnell zur Wirkung kommen sollende Bestandteile enthält, in kurzer Zeit in dem Spülwasser aufzulösen und die Bestandteile damit bereitzustellen, während sich eine weitere Schicht/Phase, die Bestandteile enthält, die zu einem späteren Zeitpunkt des Reinigungsvorgangs zum Einsatz kommen sollen, langsamer löst, da sie kein oder ein "langsames" Sprengmittel enthält.

[0048] Als Gerüststoffe können in der Reinigungsmittelzusammensetzung alle üblichen und als solche bekannten Builder eingesetzt werden, insbesondere Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolithe, sowie Füllstoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure. Häufig werden als Hilferüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können unter anderem Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

[0049] Übliche Bleichmittel sind z.B. Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate, sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure und Diperdodecandisäuren. Es können aber auch sonstige bekannte Bleichmittel oder Bleichmittelsysteme in der Zusammensetzung vorliegen.

[0050] Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Alkalimetallperborate wie z. B. Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat, weiterhin Alkalimetallcarbonatperhydrate wie Natriumcarbonatperhydrat ("Natriumpercarbonat") sowie -persilicate und/oder -persulfate wie Carcoat gehören. Meist zusätzlich zu diesen anorganischen Peroxoverbindungen kann das Bleichsystem der Waschmittelformulierung anorganische oder organische Persäuren, insbesondere Percarbonsäuren, enthalten, z. B. C1-C12-Percarbonsäuren, C8-C16-Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, Perbenzoesäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und Dodecandipersäure, Mono- und Diperphthalsäuren, -isophthalsäuren und -terephthalsäuren, Phtalimidopercapronsäure, Terephthaloyldiamidopercapronsäure und e-Phthalimid-peroxo-Hexansäure (PAP). Diese Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali oder Erdalkalimetallsalze verwendet werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Eine besonders bevorzugt eingesetzte Persäure ist die unter dem Handelsnamen Eureco® (Ausimont, Italien) erhältliche

Persäure. Persauerstoffverbindungen sind in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden. Der Zusatz geringerer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilicaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0051] Der Gehalt an Bleichmitteln in Tabletten beträgt vorzugsweise 0,5-50 Gew.% und insbesondere 1-30 Gew.% .

[0052] Als Bleichkatalysatoren werden üblicherweise quarternisierte Imine oder Sulfonylamine eingesetzt, wie sie beispielsweise in US-A-5,360,568, US-A-5,360,569 und EP-A-453 003 beschrieben sind, sowie auch Mangankomplexe, wie sie beispielsweise in WO-A 94/21777 beschrieben sind. Weitere verwendbare metallhaltige Bleichkatalysatoren sind in EP-A-458 397, EP-A-458 398 und EP-A-549 272 beschrieben. Bleichkatalysatoren werden in der Regel in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, eingesetzt.

[0053] Geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H₂O₂ organische Persäuren bildenden N-Acyl und O-Acylverbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Ferner können acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol verwendet werden. Besonders geeignet als Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0054] Außerdem können Verbindungen der Substanzklassen von polyacyliertem Zucker oder Zuckerderivaten mit C1-C10-Acylresten eingesetzt werden, vorzugsweise mit Acetyl-, Propionyl-, Octanoyl-, Nonanoyl- oder Benzoylresten, insbesondere Acetylresten. Als Zucker oder Zuckerderivate sind Mono- oder Disaccharide sowie deren reduzierte oder oxidierte Derivate verwendbar, vorzugsweise Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Xylose oder Lactose. Besonders geeignete Bleichaktivatoren dieser Substanzklasse sind beispielsweise Pentaacetylglucose, Xylosetetraacetat, 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose und 1-Octanoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose.

[0055] Weiterhin als Bleichaktivatoren verwendbar sind O-Acyloximester wie z. B. O-Acetyllactonoxim, O-Benzoyllactonoxim, Bis(propylimino)carbonat oder Bis(cyclohexylimino)carbonat. Derartige acylierte Oxime und Oximester sind beispielsweise beschrieben in der EP-A-028 432 und der EP-A-267 046.

[0056] Ebenfalls als Bleichaktivatoren verwendbar sind N-Acylcaprolactame wie beispielsweise N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam.

[0057] Weiterhin als Bleichaktivatoren verwendbar sind

- N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetylmethyldiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mexyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetalhydroxylamin;
- N,N'-Diacyl-sulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolin, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- Diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff,
- α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

[0058] Ebenso als Bleichaktivatoren verwendbar sind 2-Alkyl- oder 2-Aryl-(4H)-3,1-benzoxain-4-one, wie sie beispielsweise in der EP-B-332 294 und der EP-B-502 013 beschrieben sind. Insbesondere sind 2-Phenyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on und 2-Methyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on verwendbar.

[0059] Darüber hinaus können Bleichaktivatoren aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglycoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglucose verwendet werden.

[0060] Ein bevorzugter Bleichaktivator ist jedoch ein quarterniertes Glycinnitril aus der Gruppe N-Methylmorpholiniumacetonitril-methylsulfat, -sulfat und -hydrogensulfat.

[0061] Als Bleichmittelsystem (Bleichmittel und Bleichmittelaktivatoren) können auch alle die in der DE 199 59 589

A1 genannten Bleichmittel und -aktivatoren enthalten sein. Außerdem können auch die Bleichmittelsysteme, die in der europäischen Patentanmeldung EP 02 028 958.3 genannt sind verwendet werden.

[0062] Es ist bevorzugt, dass die unterschiedlichen Bestandteile der Reinigungsmittelzusammensetzung in verschiedenen Phasen/ Schichten / Bereichen der Formkörper enthalten sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass sich ein Bestandteil, der zu einem früheren Zeitpunkt des Reinigungsvorganges bereitgestellt werden soll in einer Phase / Schicht / Bereich befindet, in der / dem ein Sprengmittel enthalten ist.

[0063] Die Reinigungsmittel können neben den oben beschriebenen "carry over" Tensiden auch ein oder mehrere andere Tensid(e) aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside enthalten.

[0064] Weitere wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln stammen aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren sowie der Farb- und Duftstoffe. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

[0065] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-C14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C9-C11-Alkohol mit 7 EO, C13-C15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-C18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-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 eingengte 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.

[0066] Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsmitteltabletten, die ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Reinigungsmitteltabletten dadurch gekennzeichnet, dass sie als Inhaltsstoff c) 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.

[0067] 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 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0068] 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. Vorzugsweise machen die PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

[0069] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70 % eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Blockcopolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Blockcopolymers 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] Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmitteltabletten enthalten nichtionische Tenside der Formel $R_1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R_2]$, in der R1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0072] Weitere bevorzugte einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Nioten-

side 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 oben stehenden 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 oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R_3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R_3=H$) oder Propylenoxid- ($R_3=CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0074] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden 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 insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R_1 und R_2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R_3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0075] Zusätzlich können als nichtionische Tenside 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 werden, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-C14-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C9-C11-Alkohole mit 7 EO, C13-C15-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C12-C18-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C12-C14-Alkohol mit 3 EO und C12-C18-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x , der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0076] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0077] 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.

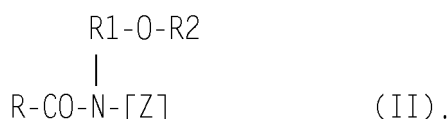
[0078] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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.

[0079] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



[0080] In der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Arylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C1-C4-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 proxylierte Derivate dieses Restes.

[0081] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0082] Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpropylglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so dass Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

[0083] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die als Dimere vorliegen und im Vergleich zu monomeren Tensiden zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten hydrophilen "Spacer" voneinander getrennt. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0084] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere oder trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0085] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO-A-95/19955 beschrieben werden.

[0086] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern insbesondere solche aus den Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Glucosidasen wie Amylasen, Mannanase oder Cellulase, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

[0087] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Protease und/oder Amylase enthalten.

[0088] Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in unterschiedlichen Phasen enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymerteilungen in erfindungsgemäßen zweiphasigen

EP 1 524 313 B2

Reinigungsmittelformkörpern:

	Phase 1	Phase 2
5	Amylase Protease Lipase	
10	Amylase + Protease Amylase + Lipase Protease + Lipase Amylase + Protease + Lipase	
15		Amylase Protease Lipase Amylase + Protease Amylase + Lipase Protease + Lipase Amylase + Protease + Lipase
20	Amylase Protease Amylase + Protease	Amylase Amylase Amylase
25	Amylase Protease Amylase + Protease Amylase Protease	Protease Protease Protease Amylase + Protease Amylase + Protease
30	Amylase + Protease Lipase Amylase + Lipase Protease + Lipase Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease Amylase Amylase Amylase Amylase
35	Lipase Amylase + Lipase Protease + Lipase Amylase + Protease + Lipase	Protease Protease Protease Protease
40	Lipase Amylase + Lipase Protease + Lipase Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease Amylase + Protease Amylase + Protease Amylase + Protease

45 **[0089]** Werden die Enzyme nur in einer Phase der erfindungsgemäßen Formkörper eingesetzt, so sind Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das/die Enzym(e) nicht in einer Phase zusammen mit der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination enthalten ist/sind.

50 **[0090]** Auch die Trennung des Bleichmittels von den Enzymen ist hierbei bevorzugt. Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens eine Phase Bleichmittel enthält, während mindestens eine andere Phase Enzyme enthält, sind ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

55 **[0091]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutz 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 werden 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 Rei-

nigern 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. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0092] Enthalten die Reinigungsmitteltabletten Korrosionsinhibitoren, so sind diese bevorzugt von den Bleichmitteln getrennt. Dementsprechend sind Reinigungsmittelformkörper, bei denen mindestens eine Phase Bleichmittel enthält, während mindestens eine andere Phase Korrosionsschutzmittel enthält, bevorzugt.

[0093] Bevorzugte Aniontenside sind die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C8 bis C18 Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettsäuren ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0094] Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierten Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

[0095] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.% in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Besonders sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.% aus gesättigten C12-C24 Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0096] Die anionischen Tenside und 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 ihrer Natriumsalze vor.

[0097] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen derselben. Vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt. Als zusätzliche alkalische Salze sind die Alkalisilikate in amorpher oder kristalliner Form mit einem Na₂O zu SiO₂ Verhältnis von 1:1 bis 1:2,8 zu nennen. Zum Einsatz kommen auch die Cogranulate von Carbonaten und Silikaten, die als sog. NABION (Fa. Rhodia) im Markt verfügbar sind.

[0098] Beispiele für weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe sind Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglycole, Hexametaphosphat sowie Phosphonate.

[0099] Als weiterer Bestandteil der Reinigungsmittelzusammensetzung kommen Substanzen in Betracht, die eine gegen Korrosion schützende Wirkung für Glas haben. Als Glas-Korrosionsschutz können alle bekannten Mittel zum Korrosionsschutz eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Metalloxide, wie z.B. Oxide von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Silicium, Titan, Zirkonium, Mangan und Lanthanen, oder unlösliche anorganische Zinkverbindungen, wie sie in der EP 0 383 482 beschrieben sind, oder auch Zink- oder Magnesiumsalze organischer Verbindungen, wie sie in der DE 101 40 535 beschrieben sind.

[0100] Zusätzlich können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln in Tablettenform Farb- und Duftstoffe 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, Phenoxylethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionen 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 Orangen-

EP 1 524 313 B2

blütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0101] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Formkörper eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclo-dextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe als Inhaltsstoff d) in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten ist möglich und führt zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine.

[0102] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben. Insbesondere das Einfärben einzelner Phasen zur optischen Differenzierung ist dabei bevorzugt.

[0103] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert, ohne dass sie auf diese beschränkt werden soll. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

[0104] Die in den Beispielen genannten Tabletten sind als Mono-, Doppel- und Dreifach-Phasen Tabletten einsetzbar. Die einzelnen Bestandteile können in unterschiedlichen Bereichen / Phasen der Formkörper verteilt sein.

Beispiel 1

[0105]

Tabelle 1: Beispiele für Zusammensetzungen von erfindungsgemäßen Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew.teilen).

Formulierung	1	2	3	4
Bestandteil:				
Na-Tripolyphosphat	35,00	45,00	18,00	60,00
Na-Carbonat	25,00	20,00	10,00	-
Na-Bicarbonat	-	-	10,00	-
Silikat	4,00	10,00	5,00	-
Citrat	-	5,00	10,00	-
Na-Percarbonat oder Na-Perborat	15,00	8,00	20,00	20,00
TAED	4,00	5,00	2,00	2,00
Lime soap dispersant(1)	5	0,2	-	2
Carry over Tensid (2)	2,00	1,00	5,00	2,00
Nichtionisches Tensid	-	-	-	2
Phosphonat	1,00	0,50	2,00	-
Sulphoniertes Polycarboxylat (3)	1	8	2	4
Acrylat-Maleat Copolymer	1,00	-	5,00	3,00
Enzyme	2,00	1,00	3,00	2,00
Polyethylenglycol 1.500 - 10.000	2,00	3,00	1,00	2,00
Parfum	0,50	0,05	2,00	1,00
Sprengmittel	3,50	-	7,00	-

(1) AMA 100 (Lakeland) (ein Dipropionat)

(2) Lutensol AT 25 (BASF) (nichtionisches Tensid C16/18 25 EO)

(3) Acusol 587D (Rohm & Haas)

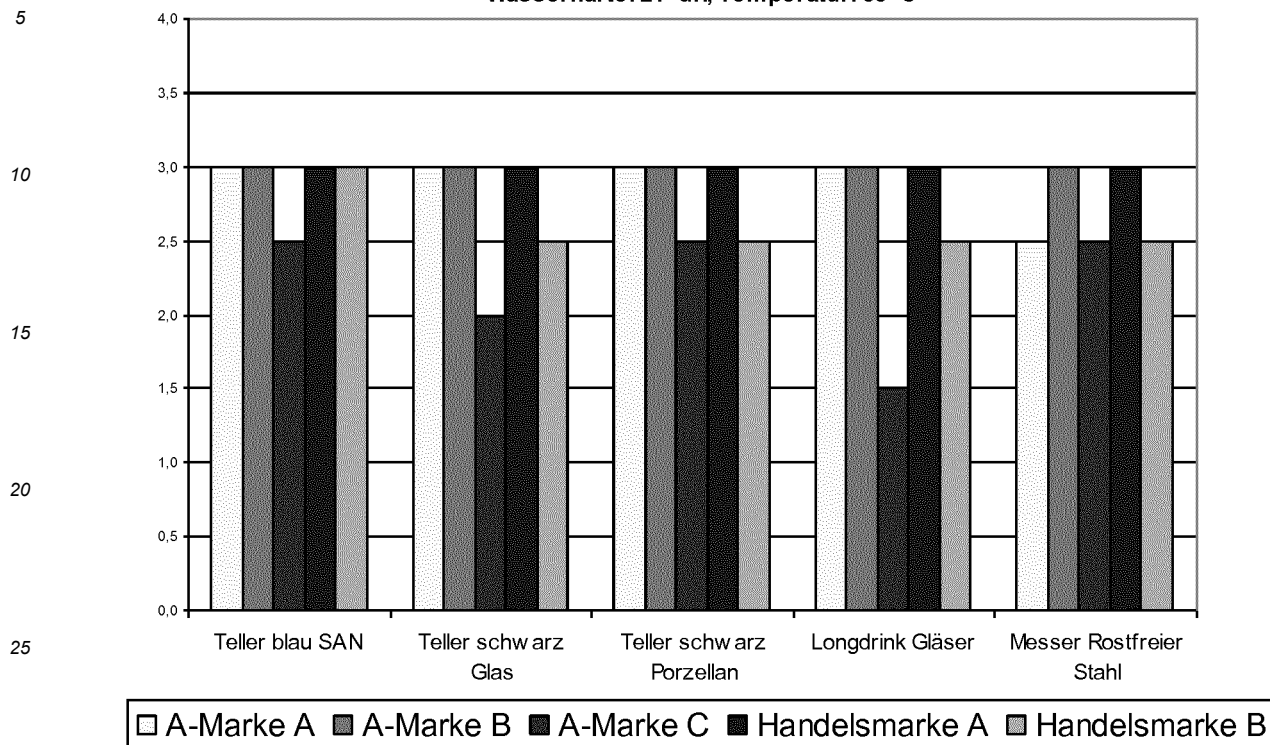
Beispiel 2:

Vergleichsbeispiel: Untersuchung des "Filmings" und "Spottings" von auf dem Markt befindlichen Handelsprodukten

[0106]

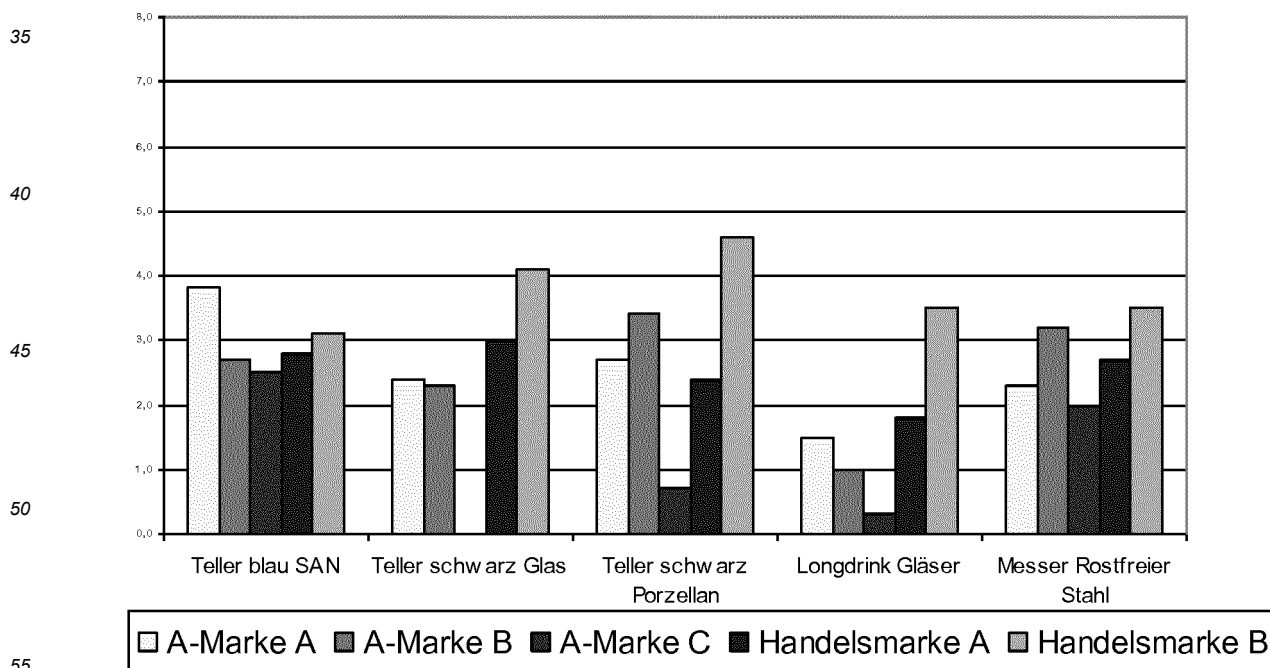
Spülergebnisse von auf dem Markt befindlichen "3 in 1" Maschinengeschirreiniger Tabletten

Mittelwert von 3 Spülzyklen: Filming
Wasserhärte: 21 °dH; Temperatur: 55 °C



Spülergebnisse von auf dem Markt befindlichen "3 in 1" Maschinengeschirreiniger Tabletten

Mittelwert von 3 Spülzyklen: Spotting
Wasserhärte: 21 °dH; Temperatur: 55 °C



[0107] Verschiedene Geschirr- und Besteckteile werden in einer handelsüblichen Spülmaschine einem vollständigen, vorprogrammierten Wasch- und Spüldurchlauf unterzogen. Als Verschmutzung wird jeweils eine Standardverschmut-

EP 1 524 313 B2

zung eingesetzt. Nach Beenden des Programms werden die gereinigten Geschirr- und Besteckteile visuell gemustert und nach folgender Skala bewertet:

Einstufung "Filming":

- 4 = keine Filmbildung, vollständig klar
- 3 = geringe Filmbildung
- 2 = starke Filmbildung
- 1 = sehr starke Filmbildung, Glas erscheint trübe

Einstufung "Spotting":

- 8 = keinerlei Flecke oder Streifen
- 7 = sehr wenig schwache Streifen und/oder sehr wenige kleine Flecke
- 6 = einige schwache Streifen und/oder kleine Flecke
- 5 = schwache bis mittelstarke Streifen und/ oder wenige mittelgroße Flecke
- 4 = einige mittelstarke Streifen und /oder mittelgroße Flecke
- 3 = mittelstarke Streifen und/oder einige größere Flecke
- 2 = einige längere Streifen und/oder größere Flecke
- 1 = lange Streifen und/oder viele große Flecke
- 0 = sehr große Streifen und/oder eine Vielzahl großer Flecke

Fazit: das Filming üblicher Handelsprodukte liegt zwischen 2 und 3, das Spotting variiert je nach Oberfläche relativ stark, erreichte aber bei den untersuchten Handelsprodukten einen maximalen Wert von 4,1.

Beispiel 3:

[0108] Filming und Spotting verschiedener Formulierungen, mit und ohne Dispergiermittel, carry over-Tensid und Salzfunktionspolymer Verwendete Basisformulierung für eine Reinigungsmittelzusammensetzung zur Untersuchung des Effektes auf Filming und Spotting

Inhaltsstoff	% w/w
Natriumtripolyphosphat	64,1
Natrium-Disilikat	3
Soda	7
Natriumpercarbonat	17
TAED	3
Phosphonat	0,3
Enzyme	2,5
Parfümöl	0,1
PEG 4000 E	3
	100

[0109] Die Zusätze, die auf ihre Wirkung hin untersucht werden, werden dieser Basisformulierung zugesetzt. Die Einstufung der Spülsergebnisse wird wie in Beispiel 2 durchgeführt.

Tabelle 2: Formulierungen und Ergebnisse:

Basis Formulierung	1	2	3	4	5	6	7
3% carry over Tensid (1)	-	-	-	ja	ja	ja	ja
2% Salzfunktionspolymer (2)	-	ja	ja	-	-	ja	ja
1,5% Dispergiermittel (3)	-	-	ja	-	ja	-	ja
Ergebnisse: Spotting							
Longdrink Gläser	0.2	1.3	1.8	3.0	3.2	4.4	4.6
Teller schwarz Glas	0.0	2.9	4.4	4.2	4.0	5.8	5.8

EP 1 524 313 B2

(fortgesetzt)

Basis Formulierung	1	2	3	4	5	6	7
Teller schwarz Porzellan	0.0	2.5	2.7	3.0	3.7	5.7	6.0
Mittelwert: Spotting	0.1	2.2	2.9	3.4	3.6	5.3	5.4
Ergebnisse: Filming							
Longdrink Gläser	3.0	3.0	3.0	2.9	2.9	3.0	2.9
Teller schwarz Glas	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0
Teller schwarz Porzellan	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Mittelwert: Filming	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	3.0	3.0
(1)Lutensol AT 25 (BASF) (nichtionisches Tensid C16/18 25 EO) (2)Acusol 567D (Rohm & Haas) (3)AMA 100 (Lakeland) (ein Dipropionat)							

[0110] Die Tabelle zeigt, dass die Zugabe eines carry over Tensids eine deutliche Verringerung der Fleckenbildung bewirkt, welches durch die Zugabe eines Salzfunktionspolymers noch unterstützt wird. Die Zugabe eines Dispergiermittels bewirkt zusätzlich eine Verbesserung der Spülergebnisse. Insbesondere wird ein verbessertes "Spotting" bei - im Vergleich zu handelsüblichen Produkten - gutem "Filming" erreicht.

Beispiel 4:

[0111] Es wird das Filming und Spotting der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit dem Filming und Spotting von Zusammensetzungen verglichen, in denen die Bestandteile Tensid, Salzfunktionspolymer bzw. Dispergiermittel herkömmlich eingesetzten Substanzen entsprechen. Als Basiszusammensetzung der Reinigerzusammensetzung wurde dieselbe Basisformulierung verwendet wie in Beispiel 3. Die Einstufung der Ergebnisse wird wie in Beispiel 2 vorgenommen.

Basis Formulierung	8	9	10	11	12
2,5% carry over Tensid (1)	ja	StdT	ja	ja	StdT
3% Salzfunktionspolymer (2)	ja	StdT	ja	StdT	ja
1% Dispergiermittel (3)	ja	StdT	StdT	ja	ja
Ergebnisse: Spotting					
Longdrink Gläser	4.7	0.5	4.2	4.1	1.1
Teller schwarz Glas	4.5	0.3	4.0	3.5	1.2
Teller schwarz Porzellan	5.5	0.7	5.0	4.7	1.5
Messer (einstückig)	5.0	0.8	5.5	4.0	2.3
Mittelwert: Spotting	4.9	0.6	4.7	4.1	1.5
Ergebnisse: Filming					
Longdrink Gläser	2.8	3.0	2.8	2.7	2.9
Teller schwarz Glas	3.0	3.0	2.8	2.8	3.0
Teller schwarz Porzellan	3.0	3.0	2.8	2.9	3.0
Messer (einstückig)	3.0	3.0	2.8	2.8	2.9
Mittelwert: Filming	3.0	3.0	2.8	2.8	3.0
(1) Ja = Lutensol AT80 (2%) und AT25 (0,5%) (BASF) (nichtionische Tenside mit 80 bzw. 25 EO) StdT = gemäß Stand der Technik: Lutensol AT11 (C16-18, 11 EO) (2) Ja = Acusol 587D (Rohm & Haas) StdT = Sokolan CP45 (Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer) (3) Ja = AMA 100 (Lakeland) (ein Dipropionat) StdT = Lutensol A030 (C13-15, 30 EO)					

[0112] Die Ergebnisse dieser Vergleichsversuche zeigen, dass bereits der Einsatz von carry over Tensiden im Vergleich zu herkömmlich verwendeten Tensiden zu einer deutlich verbesserten Leistung bezüglich der Fleckenbildung ("Spotting") auf dem gespülten Geschirr führt, wobei ein immer noch sehr guter Filming-Wert erreicht wird. Durch den zusätzlichen Einsatz eines erfindungsgemäßen Salzfunktionspolymers kann die Fleckenbildung noch weiter reduziert werden, wohingegen der erfindungsgemäße Einsatz des Dispergiermittels die "Filming"-Werte der Zusammensetzung verbessern.

Zusammenfassung

[0113] Die Erfindung bezieht sich auf eine Reinigungsmittelzusammensetzung für Maschinengeschirreiniger, die wenigstens ein Carry over Tensid enthält, wodurch verbesserte Spülergebnisse erzielt werden.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittelzusammensetzung für Geschirrspülmaschinen, die

(a) wenigstens ein "Carry over" Tensid, welches die allgemeine Formel $R^1O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$ aufweist, worin R^1 einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 26, besonders bevorzugt 10 bis 24 C-Atomen darstellt, x eine ganze Zahl zwischen 26 und 200 ist, y eine ganze Zahl kleiner als 100 ist und x+y kleiner als 200 ist, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%,

(b) ein Salzfunktionspolymer aus Monomeren der Acrylsäure und/oder der Maleinsäure in Kombination mit wenigstens einem Monomeren gebildet ist, das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure oder sulfoniertes Styrol, wobei das Salzfunktionspolymer in saurer oder neutraler Form vorliegen kann,

umfasst.

2. Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens zwei verschiedene Carry over Tenside eingesetzt werden.

3. Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** außerdem ein Dispergiermittel enthalten ist.

4. Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung in Form eines ein- oder mehrphasigen gepressten Formkörpers oder eines Pulvers vorliegt.

5. Verwendung wenigstens eines carry over Tensids gemäß der Definition des Anspruchs 1 in Kombination mit einem Salzfunktionspolymer gemäß der Definition des Anspruchs 1 in einer Reinigungsmittelzusammensetzung für Maschinengeschirreiniger.

Claims

1. A detergent composition for dishwashing machines, which comprises

(a) at least one "carry over" surfactant which has the general formula $R^1O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$, in which R^1 represents a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon residue with 6 to 30 C atoms, preferably 8 to 26, particularly preferably 10 to 24 C atoms, x is an integer between 26 and 200, y is an integer of less than 100 and x+y is less than 200, in an amount of from 1 to 20 wt.%,

(b) a salt function polymer which is formed from monomers of acrylic acid and/or maleic acid in combination with at least one monomer which is/are selected from the group 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, methallylsulfonic acid, or sulfonated styrene, wherein the salt function polymer may be present in acidic or neutral form.

2. A detergent composition according to claim 1, **characterised in that** at least two different carry over surfactants are used.

3. A detergent composition according to any one of claims 1 or 2, **characterised in that** a dispersant is moreover present.
- 5 4. A detergent composition according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** it assumes the form of a single-phase or multi-phase pressed moulding or a powder.
- 10 5. Use of at least one carry over surfactant as defined in claim 1 in combination with a salt function polymer as defined in claim 1 in a detergent composition for machine dishwashing agents.

10 **Revendications**

1. Composition de produit de nettoyage pour lave-vaisselle, qui comprend :

15 (a) au moins un tensioactif « Carry over », qui répond à la formule générale $R^1O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2O)_yH$, dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant 6 à 30 atomes de carbone, de préférence 8 à 26, particulièrement de préférence 10 à 24 atomes de carbone, x représente un nombre entier entre 26 et 200, y représente un nombre entier inférieur à 100 et x+y a une valeur inférieure à 200, en une quantité allant de 1 à 20 % en poids.

20 (b) un polymère à fonction de sel constitué de monomères de l'acide acrylique et/ou de l'acide maléïque en combinaison avec au moins un monomère qui est (sont) choisi(s) dans le groupe : acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, acide méthallylsulfonique, styrène ou styrène sulfoné, le polymère à fonction de sel pouvant se présenter sous forme acide ou neutre.

- 25 2. Composition de produit de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'on** utilise au moins deux tensioactifs « Carry over » différents.
- 30 3. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** contient également un agent dispersant
- 35 4. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** se présente sous forme d'un corps moulé comprimé mono- ou multi-phase(s) ou d'une poudre.
5. Utilisation d'au moins un tensioactif Carry over selon la définition de la revendication 1, en combinaison avec un polymère à fonction de sel selon la définition de la revendication 1, dans une composition de produit de nettoyage pour lave-vaisselle.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10140535 A1 [0045]
- DE 19959589 A1 [0045] [0061]
- EP 0282482 A [0045]
- DE 10136002 A1 [0045]
- US 5360568 A [0052]
- US 5360569 A [0052]
- EP 453003 A [0052]
- WO 9421777 A [0052]
- EP 458397 A [0052]
- EP 458398 A [0052]
- EP 549272 A [0052]
- EP 028432 A [0055]
- EP 267046 A [0055]
- EP 332294 B [0058]
- EP 502013 B [0058]
- EP 02028958 A [0061]
- DE 4321022 A [0084]
- DE 19503061 A [0084]
- DE 19513391 A [0084]
- WO 9519953 A [0085]
- WO 9519954 A [0085]
- WO 9519955 A [0085]
- EP 0383482 A [0099]
- DE 10140535 [0099]