



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 657 295 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2006 Patentblatt 2006/20

(51) Int Cl.:
C11D 3/12 ^(2006.01) **C11D 3/02** ^(2006.01)
C11D 3/20 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05027033.9**

(22) Anmeldetag: **28.05.2003**

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

(72) Erfinder:
• **Kessler, Arnd**
40789 Monheim (DE)
• **Pegelow, Ulrich, Dr.**
40597 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **06.06.2002 DE 10225116**

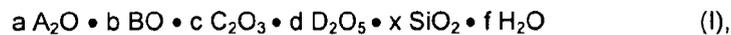
(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
03735481.8 / 1 509 589

Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 10 - 12 - 2005 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **Compound enthaltend ein Zinksalz und ein kristallines, schichtförmiges Silikat**

(57) Compounds, enthaltend mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise ein Element aus der Gruppe Zink, Eisen Mangan, C ein Element der Dritten Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise Eisen, und D ein Element der Fünften Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement bedeuten und weiterhin gilt, daß $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $0 \leq c/x \leq 0,05$; $0 \leq d/x \leq 0,25$; $1,9 \leq x \leq 22$; $0 \leq f \leq 40$, dadurch gekennzeichnet, daß das/die enthaltene(n) Zinksalz(e) und das/die enthaltene(n) kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) konfektioniert, in partikulärer Form, als Compound vorliegt/vorliegen, verbessern die Glaskorrosionseigenschaften maschineller Geschirrspülmittel.

EP 1 657 295 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die Zinksalze sowie bestimmte Silikate enthalten.

[0002] Mit der fortschreitenden Automatisierung verschiedenster Wasch- und Reinigungsprozesse in Haushalt und Industrie haben maschinelle Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien und Geschirr in den vergangenen Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die für das maschinelle Geschirrspülen erforderlichen sogenannten niederalkalischen Reiniger enthalten als Alkaliträger häufig Mischungen aus Natriumdisilikat und Soda, Builder wie Citronensäure beispielsweise in Verbindung mit Polycarboxylaten sowie vorzugsweise schwachschäumende, nichtionische Tenside. Weiterhin können Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silber- und Korrosionsschutzmittel und, zur Verstärkung des Reinigungsvermögens, Enzyme enthalten sein. In einem typischen maschinellen Reinigungsgang wird das in Körben eingestellte Geschirr durch intensiven Kontakt mit der wässrigen Reinigerlösung bei etwa 65°C und pH-Werten zwischen 9 und 11 gesäubert und anschließend klargespült. 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 Erdalkalitionen aus dem Glas in Verbindung mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, zum anderen in einer Ablagerung silikatischer Verbindungen auf der Glasoberfläche. Zur Vermeidung derartiger Korrosionsvorgänge gibt es im Stand der Technik eine Reihe von Vorschlägen, beispielsweise bezüglich des Einsatzes von Zinksalzen.

[0003] Nach der Lehre der amerikanischen Patentschrift US 3 677 820 (Whirlpool Corporation) verhindert ein im Innenraum der Geschirrspülmaschine angebrachter Zinkstreifen die Korrosion von Glasoberflächen während des Reinigungsvorgangs.

[0004] Die europäische Patentanmeldung EP 0 383 482 (Procter & Gamble Company) beschreibt schließlich maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend unlösliche Zinksalze, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Die unlöslichen Zinksalze müssen zur Erzielung eines derartigen Effekts eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

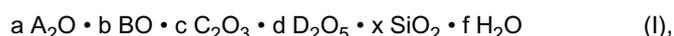
[0005] Aber auch die Verwendung von Silikaten zur Verhinderung der Glaskorrosion beim maschinellen Geschirrspülen wurde beschrieben.

[0006] So offenbart die internationale Patentanmeldung WO 96/12783 (Henkel KGaA) phosphatfreie bis phosphatarms maschinelle Geschirrspülmittel mit verbesserter Dekor- und Glasschonung auf Basis von Citrat-haltigen Rezepturen, welche kristalline schichtförmige Silikate enthalten.

[0007] Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 99/57237 (Clariant GmbH, Henkel KGaA) sind phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel die ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure aufweisen und neben Glas- oder Dekor-schonenden Wirkungen auch hervorragende Reinigungsleistungen besitzen.

[0008] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht. Vorzugsweise sollte ein Additiv für ein maschinelles Geschirreinigungsmittel bereitgestellt werden, das sich als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel jedweder Angebotsform beispielsweise als Bestandteil von Pulver-, Tabletten-, Flüssigformulierungen, Reinigungsschäumen oder Depotprodukten eignet, ohne diese rezepturell einzuschränken.

[0009] Es wurde nun gefunden, daß die zuvor genannten Aufgaben durch solche Compounds gelöst werden, die mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)

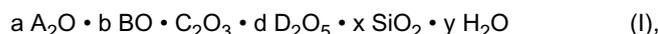


in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise ein Element aus der Gruppe Zink, Eisen Mangan, C ein Element der Dritten Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise Eisen, und D ein Element der Fünften Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement bedeuten und weiterhin gilt, daß $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $0 \leq c/x \leq 0,05$; $0 \leq d/x \leq 0,25$; $1,9 \leq x \leq 22$; $0 \leq f \leq 40$ enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das/die enthaltene(n) Zinksalz(e) und das/die enthaltene(n) kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz

(en) konfektioniert, in partikulärer Form, als Compound vorliegt/vorliegen.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)

5

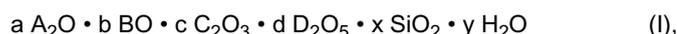


in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall und/oder Zink, C ein Element der Dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der Fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten und weiterhin gilt, daß $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $0 \leq c/x \leq 0,05$; $0 \leq d/x \leq 0,25$; $1,9 \leq x \leq 22$; $0 \leq f \leq 40$.

10

[0011] Schließlich ist es besonders bevorzugt, daß das maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)

15



enthält, in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall, C ein Element der Dritten Hauptgruppe des Periodensystems und D ein Element der Fünften Hauptgruppe des Periodensystems bedeuten und weiterhin gilt, daß $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $0 \leq c/x \leq 0,05$; $0 \leq d/x \leq 0,25$; $1,9 \leq x \leq 22$; $0 \leq f \leq 40$.

20

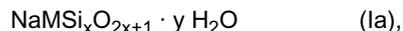
[0012] In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Mitteln enthält das kristalline schichtförmige Silikat, bezogen auf dessen Gewicht, bis zu 10 Mol-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 8 Mol-% und insbesondere zwischen 0,01 und 5 Mol-% Bor.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel enthält das kristalline, schichtförmige Silikat bis zu 50 Mol-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 50 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 40 Mol-% und insbesondere zwischen 0,01 und 20 Mol-% Phosphor.

25

[0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel gilt für die Formel (I): $a = 1$ und $b = c = d = 0$; A steht für Natrium bzw. Natrium oder Wasserstoff. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, enthaltend mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (Ia)

30



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht.

35

Als besonders vorteilhaft für die korrosionsinhibierende Wirkung erfindungsgemäßer Mittel hat es sich dabei erwiesen, wenn das/die Zinksalz(e) sowie das/die kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (Ia) im Verhältnis 10:1 bis 1:50, vorzugsweise von 5:1 bis 1:30 und insbesondere von 3:1 bis 1:10 in diesen Mitteln enthalten sind.

[0015] Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (Ia) werden beispielsweise von der Fa. Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45} \cdot xH_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot xH_2O$, Makatit).

40

[0016] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilikate der Formel (Ia) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α - $Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β - $Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $Na_2Si_2O_5$). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate findet sich z.B. in dem in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel.

45

[0017] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel weisen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (Ia) von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel, auf.

50

[0018] Erfindungsgemäße Mittel enthalten neben den genannten kristallinen schichtförmigen Silikaten Zinksalze, wobei bevorzugt sowohl anorganische als auch organische Salze einsetzbar sind. Eine nicht abschließende Auflistung einiger bevorzugter Zinksalze zeigt die folgende Tabelle:

55

Zinksalz	Löslichkeit
Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l (20°C)

EP 1 657 295 A1

Tabelle fortgesetzt

Zinksalz	Löslichkeit
Zinkacetylacetonat	4 g/l (20°C)
Zinkbromid	820 g/l (25°C)
Zinkchlorid	4320 g/l (25°C)
Zinkgluconat	100 g/l (20°C)
Zinkhydroxycarbonat	Fast unlöslich (20°C)
Zinkiodid	4500 g/l (20°C)
Zinknitrat Hexahydrat	1843 g/l (20°C)
Zinknitrat-Tetrahydrat	Leicht löslich (20°C)
Zinkoxid	Unlöslich
Zinkstearat	0,9 mg/l (20°C)
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l (20°C)
Zinksulfat-Monohydrat	~350 g/l (20°C)

[0019] Neben den nicht löslichen anorganischen Zinksalzen, also Salzen, welche eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L (20°C), vorzugsweise unterhalb 10 mg/L (20°C), insbesondere keine Löslichkeit (20°C) aufweisen (Bsp.: Zinkoxid), sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die löslichen anorganischen Zinksalze, das heißt Salze, 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, bevorzugter Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel. Zu den bevorzugten löslichen anorganischen Salzen zählen das Zinkbromid, das Zinkchlorid, das Zinkiodid, das Zinknitrat und das Zinksulfat. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, welche mindestens ein Zinksalz ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen Zinksalze, vorzugsweise aus der Gruppe der löslichen anorganischen Zinksalze, insbesondere aus der Gruppe Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat enthalten.

[0020] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser 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 Zinlaureat, das Zinkoleat, das Zinkoxalat, das Zinktartrat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen organischen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkacetat, das Zinkacetylacetonat, das Zinkbenzoat, das Zinkformiat, das Zinklactat, das Zinkgluconat, das Zinkvalerat sowie das Zinksalz der p-Toluolsulfonsäure.

[0021] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel daher mindestens ein Zinksalz ausgewählt aus der Gruppe der organischen Zinksalze, vorzugsweise aus der Gruppe der löslichen organischen Zinksalze, besonders bevorzugt aus der Gruppe der löslichen Zinksalze monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat, Zink-p-toluolsulfonat.

[0022] Selbstverständlich können bevorzugte erfindungsgemäße Mittel auch Gemische organischer und anorganischer Zinksalze, insbesondere Mischungen löslicher organischer Zinksalze mit nicht löslichen anorganischen Zinksalzen oder Mischungen löslicher organischer Zinksalze mit löslichen anorganischen Zinksalzen oder Mischungen nicht löslicher organischer Zinksalze mit nicht löslichen anorganischen Zinksalzen oder Mischungen nicht löslicher organischer Zinksalze mit löslichen anorganischen Zinksalzen, enthalten.

[0023] Als bevorzugt gelten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dabei maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, bei denen der Gewichtsanteil des Zinksalz bezogen auf das Gesamtgewicht dieses Mittels 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 4 Gew.-% beträgt und zwar unabhängig davon welche Zinksalze eingesetzt werden, insbesondere also unabhängig davon ob organische oder anorganische Zinksalze, lösliche oder nicht lösliche Zinksalze oder deren Mischungen eingesetzt werden.

[0024] Erfindungsgemäße Mittel unterliegen keiner Einschränkung bezüglich ihrer Konfektionierung und Anbietersformen. Maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung

können daher sowohl in fester als auch in flüssiger Form bereitgestellt werden.

[0025] In Abhängigkeit von dem Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es notwendig oder erwünscht sein, verschiedene oder gleiche in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen in zeitlich kontrollierter Weise freizusetzen. Diese zeitlich kontrollierte Freisetzung kann dabei durch unterschiedliche Mechanismen oder, mit anderen Worten, aufgrund unterschiedlicher "Schalter" erfolgen. Bezogen auf die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Zinksalze und schichtförmigen Silikate bedeutet dies, dass diese Aktivsubstanzen vorzugsweise gemeinsam, jedoch zeitlich versetzt zu einem oder mehreren weiteren Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen, wie beispielsweise Gerüststoffen (Builder, Cobuilder), Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Farbstoffen, Duftstoffen, Korrosionsschutzmitteln oder Polymeren freigesetzt werden. Dabei können das Zinksalz und/oder das Schichtsilikat sowohl vor als auch nach der Freisetzung dieser Aktivsubstanzen in die wässrige Flotte freigesetzt werden.

[0026] Mögliche "Schalter", welche das Freisetzungsverhalten von Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen beeinflussen sind beispielsweise

- der Aggregatzustand und die Konfektionsform der Mittel; flüssige Mittel lösen sich häufig schneller als feste Mittel; feste Mittel mit großer Oberfläche (z.B. Pulver, Granulate) lösen sich schneller als feste Mittel mit vergleichsweise kleiner Oberfläche (z.B. Tabletten);
- die mechanische Stabilität, welche - in Abhängigkeit von der Zeit, von der Temperatur oder von anderen Parametern - ein die Desintegration bestimmender Faktor sein kann;
- die Temperatur, d. h. das Erreichen eines bestimmten Temperaturwertes im Verlauf des Temperaturprofils des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs; die Steuerung über die Temperatur stellt insbesondere bei Geschirrspülmitteln wegen der mit jeder Stufe des Spülvorgangs steigenden Temperatur eine zuverlässige und damit bevorzugte Ausführungsform dar;
- der pH-Wert, d. h. die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes im Verlauf eines Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs durch Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung oder das Verlassen eines bestimmten pH-Wertes nach Zerfall einer den pH-Wert beeinflussenden oder bestimmenden Komponente;
- die Ionenstärke;
- die Anwesenheit von Enzymen
- der Einsatz von vorzugsweise wasserlöslichen Verpackungsmaterialien, sowie deren Permeabilität für eine bestimmte - vornehmlich gasförmige oder flüssige - Komponente; usw..

[0027] Die vorgenannten Parameter stellen nur Beispiele dar, welche die Erfindung nicht beschränken sollen.

[0028] Werden die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise als Kombinationsprodukte aus zwei oder mehr Substanzen oder Substanzgemischen in unterschiedlicher Konfektionsform/Aggregatzustand hergestellt, so ist das erfindungsgemäße Mittel, welches das Zinksalz und das Schichtsilikat enthält, vorzugsweise nur in einem dieser Mittel enthalten. Als unterschiedliche Konfektionsformen/Aggregatzustände gelten dabei in der vorliegenden Anmeldung beispielsweise Flüssigkeiten, Pulver, Granulate, Kompaktate, Extrudate, Gießkörper, Gele, Dispersionen. Die Konfektionierung derartiger unterschiedlicher Mittel zu einem Kombinationsprodukt kann dabei beispielsweise mittels einer gemeinsamen, vorzugsweise wasserlöslichen Verpackung erfolgen, welche eine, zwei, drei, vier oder mehr Aufnahmekammern aufweist. Verfahren zur Herstellung derartiger Verpackungen sind dem Fachmann bekannt. Zu diesen Verfahren zählen beispielsweise Tiefzieh-, Spritzguß- oder Gießverfahren. In der Folge sind anhand von Ein- und Zwei-Kammer-Verpackungen einige erfindungsgemäß bevorzugte Kombinationen unterschiedlich konfektionierter Mittel beschrieben:

[0029] Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung mit einer Aufnahmekammer:

Aufnahmekammer 1
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und Flüssigkeit
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und weiteres Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und Extrudat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und Gießkörper
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver und formstabiles Gel
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und Flüssigkeit

EP 1 657 295 A1

Tabelle fortgesetzt

5
10
15
20

Aufnahmekammer 1
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und weiteres Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und Extrudat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und Gießkörper
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Schmelze und formstabiles Gel
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und Flüssigkeit
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und weiteres Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und Extrudat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und Gießkörper
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat und formstabiles Gel

[0030] Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung mit zwei Aufnahmekammern:

25
30
35
40
45
50
55

Aufnahmekammer 1	Aufnahmekammer 2
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Flüssigkeit
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Extrudat
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Gießkörper
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Formstabiles Gel
Erfindungsgemäßes Mittel in einer Dispersion	Dispersion
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Flüssigkeit
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Extrudat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Gießkörper
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Formstabiles Gel
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Pulver	Dispersion
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Flüssigkeit
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Pulver
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Granulat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Kompaktat
Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Extrudat

EP 1 657 295 A1

Tabelle fortgesetzt

	Aufnahmekammer 1	Aufnahmekammer 2
5	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Gießkörper
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Formstabiles Gel
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Granulat	Dispersion
10	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Flüssigkeit
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Pulver
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Granulat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Kompaktat
15	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Extrudat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Gießkörper
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Formstabiles Gel
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Kompaktat	Dispersion
20	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Flüssigkeit
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Pulver
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Granulat
25	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Kompaktat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Extrudat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Gießkörper
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Formstabiles Gel
30	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Extrudat	Dispersion
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Flüssigkeit
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Pulver
35	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Granulat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Kompaktat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Extrudat
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Gießkörper
40	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Formstabiles Gel
	Erfindungsgemäßes Mittel in einem Gießkörper	Dispersion

45 **[0031]** Für die Herstellung der wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Folie eignen sich prinzipiell alle Substanzen oder Substanzgemische, die sich in Form einer Folie konfektionieren lassen. Besonders bevorzugt ist jedoch ein Verfahren, in dem die wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie aus (acetalisiertem) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Stärke und Stärkederivat(en), Cellulose und Cellulosederivat(en), insbesondere Methylcellulose und/oder Mischungen dieser Substanzen besteht, wobei diese Aufzählung als beispielhaft und die Erfindung nicht einschränkend zu werten ist.

50 **[0032]** In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn die Folie (n) ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.

[0033] Mit besonderem Vorteil kann/können ein oder mehrere Material(ien) aus der folgenden beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Aufzählung genannt werden:

- 55
- Mischungen aus 50 bis 100 % Polyvinylalkohol oder Poly(vinylalkohol - co - vinylacetat) mit Molekulargewichten im Bereich von 10.000 bis 200.000 g/mol und Acetatgehalten von 0 bis 30 Mol-%; diese können Verarbeitungszusätze

wie Weichmacher (Glycerin, Sorbit, Wasser, PEG usw.), Gleitmittel (Stearinsäure und andere Mono-, Di- und Tricarbonsäuren), sogenannte "Slipmittel" (z. B. "Aerosil"), organische und anorganische Pigmente, Salze, Blasformmittel (Citronensäure-Natriumbicarbonat-Mischungen) enthalten;

- 5 - Acrylsäure-haltige Polymere, wie z. B. Copolymere, Terpolymere oder Tetrapolymere, die mindestens 20 % Acrylsäure enthalten und ein Molekulargewicht von 5.000 bis 500.000 g/mol besitzen; als Comonomere sind besonders bevorzugt Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methylacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, und Salze der Acrylsäure wie Natriumacrylat, Methacrylsäure und deren Salze und deren Ester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Trimethylammoniummethacrylatchlorid (TMAEMC), Methacrylatamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (MAPTAC). Weitere Monomere wie Acrylamid, Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon sind ebenfalls mit Vorteil verwendbar;
- 10 - Polyalkylenoxide, bevorzugt Polyethylenoxide mit Molekulargewichten von 600 bis 100.000 g/mol und deren durch Pfropfcopolymerisation mit Monomeren wie Vinylacetat, Acrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Methacrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Acrylamid, Styrol, Styrolsulfonat und Vinylpyrrolidon modifizierte Derivate (Beispiel: Poly-(ethylenglykol - graft - vinylacetat). Der Polyglykol-Anteil sollte 5 bis 100 Gew.-% betragen, der Pfropfanteil sollte 0 bis 95 Gew.-% betragen; letzterer kann aus einem oder aus mehreren Monomeren bestehen. Besonders bevorzugt ist ein Pfropfanteil von 5 bis 70 Gew.-%; dabei sinkt die Wasserlöslichkeit mit dem Pfropfanteil;
- 15 - Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einem Molekulargewicht von 2.500 bis 750.000 g/mol;
- Polyacrylyl mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 5.000.000 g/mol;
- Polyethyloxazolin und Polymethyloxazolin mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 100.000 g/mol;
- 20 - Polystyrolsulfonate und deren Copolymere mit Comonomeren wie Ethyl-(meth-)acrylat, Methyl(meth-)acrylat, Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Ethylhexyl(meth-)acrylat, Butyl(meth)acrylat und den Salzen der (Meth-) Acrylsäure wie Natrium-(meth-)acrylat, Acrylamid, Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon; der Comonomer-Gehalt sollte 0 bis 80 Mol-% betragen, und das Molekulargewicht sollte im Bereich von 5.000 bis 500.000 g/mol liegen;
- Polyurethane, insbesondere die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten (z. B. TMXDI) mit Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen des Molekulargewichts 200 bis 35.000, oder mit anderen difunktionellen Alkoholen zu Produkten mit Molekulargewichten von 2.000 bis 100.000 g/mol;
- 25 - Polyester mit Molekulargewichten von 4.000 bis 100.000 g/mol, basierend auf Dicarbonsäuren (z. B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Sulfoisophthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure usw.) und Diolen (z. B. Polyethylenglykole, beispielsweise mit Molekulargewichten von 200 bis 35.000 g/mol);
- 30 - Celluloseether/ester, z. B. Celluloseacetate, Cellulosebutyrate, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose usw.;
- Polyvinylmethylether mit Molekulargewichten von 5.000 bis 500.000 g/mol.

35 **[0034]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ausführungsformen der wasserlöslichen Folien berücksichtigen auch, daß mit besonderem Vorteil - wenn auch nicht zwingend - die in den Aufnahmemulden enthaltenen Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen durch eine - vorzugsweise steuerbare - Wasserlöslichkeit des Folienmaterials zu einem bestimmten Zeitpunkt des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs, beispielsweise bei Erreichen einer bestimmten Temperatur, oder bei Erreichen eines bestimmten pH-Werts oder einer bestimmten Ionenstärke der Waschflotte oder auch

40 aufgrund anderer steuerbarer Ereignisse oder Bedingungen in die wäßrige Flotte eingespeist werden können.
[0035] Die Qualität des Materials wie auch dessen Quantität/Stärke nehmen auf diese Löslichkeitseigenschaften direkten Einfluß. Es ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren besonders bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dicke der wasserlöslichen Folie zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 500 µm und insbesondere zwischen 10 µm und 200 µm beträgt. Verschiedene Foliendicken mit dem Ziel einer verzögerten Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen lassen sich beispielsweise auch vorteilhaft durch die mehrfache Versiegelung einer oder mehrerer Aufnahmekammern mittels einer oder mehrerer gleicher oder unterschiedlicher wasserlöslicher Folien realisieren. Die Dicke der wasserlöslichen Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung ergibt sich dann als die Summe der Dicken der eine Aufnahmemulde versiegelnden, übereinanderliegenden wasserlöslichen Einzelfolien.

50 **[0036]** Besonders bevorzugt sind Materialien für die wasserlöslichen Folien, die sich - eine bestimmte, die Stabilität mitbestimmende Dicke zugrundegelegt - bei bestimmten Temperaturen, pH-Werten, Ionenstärken, oder nach einer bestimmten Verweilzeit in der wäßrigen Flotte lösen. Dabei kann ein solcher Lösevorgang die Folie als ganzes erfassen oder nur einen Teil davon, so daß sich Teile der Folie bei Einstellung einer bestimmten Parameterkombination lösen, während sich andere Teile noch nicht (sondern erst später) oder auch gar nicht lösen. Letzteres kann durch unterschiedliche Qualität des Materials wie auch durch unterschiedlichen Materialmengen (Dicke) oder auch unterschiedliche Geometrien des wasserunlöslichen Behältnisses erreicht werden. Beispielsweise ist es möglich, durch die äußere Form des wasserunlöslichen Behältnisses den Wasserzutritt zu erschweren und damit den Lösevorgang zu verzögern. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, die Folien unterschiedlich dick (gleichwohl aus demselben Ma-

terial) zu gestalten und damit an den dünneren Stellen ein früheres Lösen zu ermöglichen. Werden solche unterschiedlich dicken wasserlöslichen Folien zur Abdeckung unterschiedlicher Aufnahmemulden eingesetzt, werden die in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoffe zu unterschiedlichen Zeiten freigesetzt. In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform können die Folien aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit hergestellt werden, beispielsweise aus Polyvinylalkoholen (PVAL) mit unterschiedlichem Rest-Acetatgehalt.

[0037] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie neben den genannten Inhaltsstoffen auch eine oder mehrere wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthalten oder aus diesen Substanzen bestehen (Bsp.: Polyvinylalkohole als Folienmaterial und Builder). Im erstgenannten Fall können beispielsweise waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Wirkstoffe, die nur in kleinen Mengen in den Zubereitungen zugegen sind und deren gleichmäßige Einarbeitung deswegen nicht unproblematisch ist, in die Folie oder einen Teil der Folie, beispielsweise einen solchen, der sich in dem Stadium des Wasch-, Reinigungs- oder Spülgangs löst, in dem gerade der Wirkstoff benötigt wird, eingearbeitet werden, wodurch er beim Auflösen der Folie zum richtigen Zeitpunkt in die Flotte freigesetzt wird. Ein Beispiel hierfür mögen Duftstoffe sein, die in der letzten Phase des Wasch- oder Reinigungs- oder Spülvorgangs erwünscht sind, jedoch auch optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Farbstoffe und andere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen.

[0038] Eine weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ebenfalls bevorzugte Ausgestaltungsform erfindungsgemäßer Mittel ist die zeitlich kontrollierte Freisetzung eines oder mehrerer der in diesen Mitteln enthaltenen Aktivstoffe (s) und/oder Aktivstoffzubereitung(en) durch die Einarbeitung von Matrix- oder Beschichtungsmaterialien unterschiedlicher Löslichkeit oder Schmelztemperatur.

Nach dem zuvor Gesagten lassen sich Unterschiede in der Freisetzungsgeschwindigkeit von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffgemischen durch den Einsatz von Matrixmaterialien oder Beschichtungen erzielen, welche unterschiedliche Schmelztemperaturen aufweisen. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von schmelzbaren oder erweichbaren Substanzen als Matrix- oder Beschichtungsmaterial für die Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen. (Die Bezeichnung "Beschichtung" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben der Beschichtung einzelner oder mehrerer Seiten oder Oberflächen eines Gegenstandes wie beispielsweise eines festen partikulären Mittels auch die vollständige Beschichtung, also die Umhüllung dieses partikulären Gegenstandes. Auch die Versiegelung einer Aufnahmemulde durch eine schmelzbare Substanz durch Aufgießen einer solchen Substanz auf eine(n) partikuläre(n) oder gelförmige(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung wird als Beschichtung bezeichnet. Unter die Bezeichnung "Aktivstoffe" oder "Aktivstoffzubereitungen" fallen sowohl die für die erfindungsgemäßen Mittel kennzeichnenden Zinksalze/Schichtsilikate als auch alle übrigen optional enthaltenen Inhaltsstoffe.) Erfindungsgemäß bevorzugte schmelzbare Substanzen weisen dabei einen Schmelzpunkt oberhalb 30°C auf. Sollen Aktivstoffzubereitungen zu unterschiedlichen Zeiten beispielsweise während der verschiedenen Spülgänge eines Reinigungsprozesses freigesetzt werden, so kann dies beispielsweise durch den Einsatz einer oder verschiedener schmelzbarer Matrices oder Beschichtungen erfolgen. Werden zwei oder mehr unterschiedliche schmelzbare Matrices eingesetzt, so sind die Schmelzpunkte vorzugsweise an den Temperaturverlauf dieses Reinigungsprozesses angepaßt, wobei die Differenz der Schmelzpunkte ausreicht, um das gesonderte Auflösen der einzelnen Matrices oder Beschichtungen zu gewährleisten. Dabei werden solche Substanzen für die unterschiedliche Matrices und/oder Beschichtungen bevorzugt, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes um mindestens 5°C, vorzugsweise um 10°C, besonders bevorzugt um 15°C und insbesondere um mindestens 20°C unterscheiden, wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß der Schmelzpunkt mindestens einer der schmelzbaren Substanzen, die eine Matrix oder eine Beschichtung bilden unterhalb 30°C liegt, während der Schmelzpunkt mindestens einer weiteren Substanz, die eine weitere Matrix oder Beschichtung bilden, oberhalb 30°C liegt.

[0039] Ist es vorgesehen eine erweichbare Substanz als Matrix für einen Aktivstoff oder eine Aktivstoffzubereitung einzusetzen, so läßt sich diese unter Temperatureinwirkung erweichbare Masse konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe mit diesem schmelz- oder erweichbaren Stoff vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird. Werden die erweichbaren Substanzen als Beschichtungsmittel eingesetzt, so kann eine derartige Beschichtung beispielsweise durch Tauchen, Besprühen oder Umwälzen in einem Trommelcoater oder Dragierkessel erfolgen. Besonders bevorzugt werden als schmelz- oder erweichbare Substanzen für die Matrices oder die Beschichtungen Wachse, Paraffine, Polyalkylen-glycole usw. eingesetzt.

[0040] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 35°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0041] Die oben genannten Eigenschaften werden außer von Paraffinen und Polyethylenglykolen in der Regel auch von sogenannten Wachsen erfüllt. Genauere Beschreibungen dieser Stoffgruppen finden sich weiter unten in der Be-

schreibung. Auf diese Ausführungen wird zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle verwiesen.

[0042] Eine weitere bevorzugte Möglichkeit zur zeitlich verzögerten Freisetzung von Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen ist die gestaffelte räumliche Anordnung dieser Substanzen in der Aufnahmekammer einer vorzugsweise wasserlöslichen Verpackung oder innerhalb eines Gieß- oder Preßkörpers (Zwiebelmodell) mit dem Ziel einer zeitlich gestaffelten Freisetzung. Eine derartige räumlich gestaffelte Anordnung ist beispielsweise die schicht- oder phasenweise Anordnung der Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen, für die sich beispielsweise die schichtweise Tablettierung oder das schichtweise Eingießen flüssiger Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische und deren nachfolgende Verfestigung durch Erstarren und/oder Kristallisation eignen. Da ein Zutritt des Lösungsmittels bei verpreßten oder gegossenen Formkörpern nur über deren Oberfläche erfolgen kann, führt diese schichtweise Anordnung zur Freisetzung derjenigen Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische, welche sich an der Oberfläche eines solchen mehrphasigen Gemischs befinden. Die Phasen werden folglich zeitlich versetzt abgetragen, deren Inhaltsstoffe werden zeitlich versetzt freigesetzt.

[0043] Die zuvor beschriebenen Methoden zur zeitlich kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffgemischen sind selbstverständlich nicht Selbstzweck, sondern dienen der gezielten Steuerung des Reinigungsverfahrens. So umfaßt ein Programm für die maschinelle Reinigung von Geschirr in der Regel verschiedene Reinigungsgänge, wobei die Art und Anzahl dieser Reinigungsgänge durch den Verbraucher mittels einer Programmwahl bestimmt werden können. Beispiele für derartige Reinigungsgänge sind der Vorspülgang, Zwischen- und Hauptspülgänge oder der Klarspülgang. All diese unterschiedlichen Reinigungsgänge bedürfen für ein optimales Ergebnis der gezielten Dosierung entsprechender Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische. Insbesondere zur Optimierung der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination von Zinksalzen mit Schichtsilikaten kann dabei in Abhängigkeit von der Natur der weiteren eingesetzten Aktivstoffe eine kontrollierte frühzeitige oder verzögerte Freisetzung von Zinksalzen und/oder Schichtsilikaten und/oder weiteren Aktivstoffen förderlich sein.

[0044] Feste Angebotsformen der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel sind beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden, verdichtete Stoffgemische aus der Walzenkompaktierung, aber auch erstarrte Schmelzen oder durch Extrusion bzw. Tablettierung erhaltene Formkörper. Derartige Formkörper können im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen aufweisen, beispielsweise also in Form einer Tafel, in Stab- bzw. Barrenform, eines Würfels, eines Quaders und entsprechendes Raumelement mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt aufweisen. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der eigentlichen Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1. Bevorzugte tablettierte oder extrudierte Mittel weisen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei oder mehr Phasen auf, die sich beispielsweise durch ihre Zusammensetzung, ihren Anteil am Gesamtvolumen des Formkörpers und/oder ihr optisches Erscheinungsbild unterscheiden können.

[0045] Die Phasen derartiger mehrphasiger Formkörper können sich zusätzlich durch ein unterschiedliches Auflösungsverhalten in wässriger Phase auszeichnen. Derartige Formkörper eignen sich zur zeitlich kontrollierten Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe (controlled release), beispielsweise in bestimmten Spülgängen des maschinellen Spülprogramms. In einer bevorzugten Ausführungsform weist eine der Phasen des Formkörpers als Hauptbestandteil schmelz- oder erweichbare Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole auf. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der diese schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthaltene Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen. In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden. Die Freisetzung der Aktivsubstanz erfolgt auf diese Weise bei Erreichen des Schmelz- oder Erweichungspunkts. Ein weiteres bevorzugtes Vorgehen zur Erlangung einer kontrollierten Freisetzung von Inhaltsstoffen, insbesondere der erfindungsgemäßen Kombination von Zinksalz und Schichtsilikat, aus mehrphasigen Tabletten ist die Kompaktierung der zwei oder mehr Einzelphasen mit unterschiedlichen Drucken. Da die Zerfalls- und Auflöseseigenschaften von Tabletten bzw. Tablettenphasen bekanntlich u.a. auch von dem bei der Tablettierung auf die Tablettenphase ausgeübten Kompaktierungsdruck abhängig ist, können allein durch den Einsatz unterschiedlicher Kompaktierungsdrucke Tablettenphasen mit unterschiedlichen Zerfalls- und Auflöseseigenschaften hergestellt werden. Dabei kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, daß sich die erfindungsgemäße Kombination von Zinksalz und Schichtsilikat gemeinsam in der Phase befinden, welche dem vergleichsweise höheren Tablettierdruck ausgesetzt war und daher später zerfällt. Es kann aber, je nach Zusammensetzung des Reinigungsmittels auch vorteilhaft sein, Zinksalz und Schichtsilikat gemeinsam in der Tablettenphase zu konfektionieren, welche mit der vergleichsweise niedrigeren Druck tablettiert wurde. Schließlich ist es auch bevorzugt Zinksalz und Schichtsilikat in unterschiedlichen Tablettenphasen zu konfektionieren, wobei sich das Zinksalz in einer vorteilhaften Ausführungsform in der vergleichsweise stark kompaktierten Tablettenphase befindet, während es in einer anderen bevorzugten Ausführungsform in der vergleichsweise geringer kompaktierten Tablettenphase befindet.

[0046] Als maschinelle Geschirrspülhilfsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche Mittel bezeich-

net, die zusätzlich zu einem handelsüblichen Reinigungsmittel, beispielsweise in Form eines speziellen Glasschutzmittels zudosiert werden. Eine derartige Dosierung kann dabei sowohl vor dem Beginn jedes Spülprogramms als auch in Form eines Depotproduktes, das eine kontinuierliche Freisetzung des erfindungsgemäßen Mittels bewirkt, erfolgen.

[0047] Bevorzugte feste erfindungsgemäße Mittel liegen in Form einer für einen Reinigungsgang ausreichenden Dosiereinheit vor. Ein Beispiel für derartige Konfektionsformen sind Geschirrspül(hilfs)mitteltabletten.

[0048] Liegen die erfindungsgemäßen Mittel in fester partikulärer Form, jedoch nicht in Form abgeteilter Dosiereinheiten vor, so ergibt sich für diese Mittel das Problem der Entmischung einzelner Bestandteile, wobei es insbesondere die Entmischung der in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Zinksalze und Silikate zu vermeiden gilt. Beispiele für derartige partikulären Angebotsformen sind Pulver oder Granulate. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt/liegen das/die in den maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel enthaltene(n) Zinksalz(e) und/oder das/die enthaltene(n) kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) konfektioniert, in partikulärer Form, als Compound vor.

[0049] Da die Zinksalze und kristallinen schichtförmigen Silikate nur einen geringen Gewichtsanteil bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel ausmachen, vereinfacht eine Compoundierung auf Grund ihres "Verdünnungseffektes" die Dosierung dieser Salze bei der Herstellung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel. Aber auch in dem Falle, daß ein erfindungsgemäßes Mittel in Form eines Spezialproduktes zum Glaskorrosionsschutz einem handelsüblichen Reinigungsmittel erst durch den Verbraucher zugesetzt wird, wird die Dosierung durch die Compoundierung erleichtert. Die Vorteile der Compoundierung ergeben sich dabei völlig unabhängig davon, ob das maschinelle Geschirrspülmittel, welchem die entsprechenden Compounds zudosiert werden, fest, flüssig oder gelförmig ist.

[0050] Bevorzugte feste Angebotsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels enthalten beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden. Derartige Pulver können als Handelsprodukt vermarktet oder als Vorgemisch zur Kompaktierung, beispielsweise für die Tablettierung, eingesetzt werden und weisen in der Regel eine Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 10 mm auf. Um eine Entmischung dieser Pulver von den zudosierten Silikat- und/oder Zinksalzcompounds zu verhindern, ist es bevorzugt, daß diese Compounds eine den Pulvern vergleichbare Partikelgröße aufweisen.

[0051] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Zinksalze und/oder kristallinen schichtförmigen Silikate 0,1 und 10 mm, vorzugsweise 0,2 und 8 mm und insbesondere 0,5 und 5 mm beträgt, wobei bevorzugte partikuläre Compounds zur Vermeidung von Entmischungsvorgängen zusätzlich eine Dichte von 0,1 bis 2,0 g/cm³, vorzugsweise von 0,2 bis 1,6 g/cm³ und insbesondere von 0,4 bis 1,2 g/cm³ aufweisen.

[0052] Erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel der mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Zinksalze und/oder kristallinen schichtförmigen Silikate einen Gewichtsanteil der Zinksalze oder kristallinen schichtförmigen Silikate von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, aufweisen.

[0053] Die vorgenannten partikulären Compounds werden erfindungsgemäß bevorzugt durch Sprühtrocknung und/oder Granulation und/oder Extrusion und/oder Walzenkompaktierung und/oder Tablettierung und/oder Erstarrung und/oder Kristallisation, insbesondere jedoch durch Sprühtrocknung und/oder Granulation, erhalten.

[0054] Bei der Sprühtrocknung wird in einem ersten Schritt des Verfahrens eine wässrige Aufschlammung ("Slurry") hergestellt, die neben den erfindungsgemäßen Zinksalzen weitere thermisch stabile Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen enthalten kann, welche sich unter den Bedingungen der Sprühtrocknung weder verflüchtigen noch zersetzen und diese anschließend über Pumpen in den Sprühturm befördert und über im Kopf des Turms befindliche Düsen versprüht. Aufsteigende Heißluft trocknet den Slurry und verdampft das anhaftende Wasser, so daß die Waschmittel-Bestandteile am Auslaß des Turms als feine Pulver erhalten werden. Diesen können bei Bedarf weitere Temperaturlabile Bestandteile, wie z. B. Bleichmittel oder Duftstoffe, zugemischt werden.

[0055] Die Konfektionierung erfindungsgemäßer Mittel kann außer durch die zuvor beschriebene Sprühtrocknung auch durch ein Granulationsverfahren erfolgen, wobei ein Wirbelschichtverfahren besonders bevorzugt wird, in welchem auf waagerechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut, welches neben den erfindungsgemäßen Zinksalzen weitere Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen enthalten kann, von unten von Gasen (z.B. Heißluft) durchströmt wird. Unter bestimmten Strömungsbedingungen stellt sich dabei ein Zustand ein, der dem einer kochenden Flüssigkeit ähnelt; die Schicht wirft Blasen auf, und die Teilchen des Schüttgutes befinden sich innerhalb der Schicht in einer ständigen, wirbelnden Auf- und Abbewegung und bleiben so gewissermaßen in der Schwebelage. Die große Oberfläche des Wirbelgutes ermöglicht dann beispielsweise die Umsetzung mit weiteren Substanzen wie Lösungsmitteln, Lösungen von Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen, flüssigen Aktivsubstanzen oder aber weiteren Inhaltsstoffen, die bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegen, durch Temperaturerhöhung und/oder Zusatz sehr begrenzter Mengen an flüssigen Zusatzstoffen aber wenigstens oberflächlich erweichen und/oder unter Temperatureinwirkung eine Kleb- und Haftfestigkeit ausbilden. Typische Beispiele der vorgenannten Substanzen sind Wasser sowie wässrige Lösungen, wobei beispielsweise auch

wässrige Lösungen der erfindungsgemäßen Zinksalze eingesetzt werden können, bei Raumtemperatur flüssige oder feste Tensidverbindungen, insbesondere Niotenside, oder aber Polymerverbindungen synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs, beispielsweise (co)-polymere Carboxylate.

[0056] Eine weitere für die Granulation bevorzugte Vorgehensweise ist der Einsatz von Mischern/Verdichtern, wie sie zu diesem Zwecke neben anderen Anbietern beispielsweise auch durch die Firma Lödige bereitgestellt werden und welche in besonderer Weise für die Herstellung erfindungsgemäß konfektionierter Partikel geeignet sind, da sie dem Anwender durch Variation verschiedener Verfahrensparameter wie der Umdrehungszahl des Mixers, der Verweildauer der Einzelkomponenten, des Dosierzeitpunkts einzelner Komponenten während des Mischvorgangs, der Geometrie der eingesetzten Mischelemente oder des Energieeintrags die Möglichkeit der gezielten Steuerung der Produkteigenschaften der erhaltenen Granulate bieten. Auch die Korngröße und/oder Dichte von Granulaten kann auf diese Weise gezielt beeinflusst werden, und die Konfektionierung von erfindungsgemäßen Zinksalzen mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) in den vorgenannten Mischern/Verdichtern ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

[0057] Schließlich besteht die Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Zinksalze und/oder Silikate mit weiteren Einzelkomponenten zu vermischen, die sich in ihren Schüttdichten nur geringfügig von denen der genannten Salze unterscheiden. Derartige Mischungen weisen nur geringe Entmischungstendenzen der Komponenten bei Lagerung, Transport und Verarbeitung auf und sind daher ebenfalls in besonderer Weise für die angestrebte sichere und zuverlässige Dosierung der erfindungsgemäßen Silikate und/oder Zinksalze geeignet. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher Mischungen von Silikaten und/oder Zinksalzen mit weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schüttgewichte der miteinander vermischten Einzelkomponenten um maximal 200 g/l, vorzugsweise um maximal 150 g/l, bevorzugt um maximal 100 g/l und insbesondere um maximal 50 g/l unterscheiden.

[0058] Die Gerüst- und/oder Aktivsubstanzen, welche bei der zuvor beschriebenen Konfektionierung bevorzugter erfindungsgemäßer maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzt werden können, umfassen neben anderen üblichen Bestandteilen von Reinigungsmitteln beispielsweise Gerüststoffe (Builder, Cobuilder), Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel oder Polymere.

[0059] Während als Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen für die Konfektionierung erfindungsgemäßer Zinksalze generell alle genannten Substanzen geeignet sind, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch solche maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel besonders bevorzugt, in welchen die mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Zinksalzcompounds, Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Silikate, Citrate, Citronensäure, Acetate, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 40 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Partikel, enthalten.

[0060] Weitere für die Konfektionierung der Zinksalze im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen sind die Tenside, vorzugsweise die Niotenside, und/oder die polymeren Carboxylate, insbesondere die Polysulfocarboxylate.

[0061] Zur weiteren Beschreibung besonders bevorzugter Tenside oder polymerer Carboxylate sowie der Polysulfocarboxylate sei zur Vermeidung von Wiederholungen auf die nachfolgenden Ausführungen verwiesen.

[0062] Auch die in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln oder maschinellen Geschirrspülhilfsmitteln enthaltenen Silikate liegen in diesen Mitteln bevorzugt mit anderen Aktiv- oder Gerüstsubstanzen konfektioniert vor, wobei hier insbesondere Aktiv- oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der organischen Mono- oder Polycarbonsäuren, der Hydroxypolycarbonsäuren und der Phosphonsäuren eingesetzt werden.

[0063] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das/die kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (Ia) mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en), vorzugsweise mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen aus der Gruppe der organischen Mono- oder Polycarbonsäuren, der Hydroxypolycarbonsäuren und der Phosphonsäuren konfektioniert, in partikulärer Form, als Compound vorliegt/vorliegen.

[0064] Die partikulär vorliegenden, mit einem oder mehreren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen konfektionierten Zinksalze und/oder kristallinen schichtförmigen Silikate können zum Schutz von Umwelteinflüssen und damit zur Verbesserung ihrer Lagerstabilität oder zur Beeinflussung des Auflöseverhaltens mit einer Beschichtung (Coating) versehen sein. Beschichtungsmaterialien sowie Verfahren zur Beschichtung partikulärer Mittel sind in der Literatur breit beschrieben und sollen nachfolgend nur bezüglich besonders bevorzugter Ausführungsformen erläutert werden.

[0065] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von schmelzbaren oder erweichbaren Substanzen als Beschichtungsmaterial. (Die Bezeichnung "Beschichtung" meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben der Beschichtung einzelner oder mehrerer Seiten oder Oberflächen eines partikulären, erfindungsgemäß konfektionierten Mittels auch die eine vollständige Beschichtung, also die Umhüllung dieses partikulären Gegenstandes.) Erfindungsgemäß bevorzugte schmelzbare Substanzen weisen dabei einen Schmelzpunkt oberhalb 30°C auf. Sollen die konfektionierten Zinksalze und/oder kristallinen schichtförmigen Silikate zu unterschiedlichen Zeiten beispielsweise während der verschie-

denen Spülgänge eines Reinigungsprozesses freigesetzt werden, so kann dies beispielsweise durch den Einsatz verschiedener schmelzbarer Beschichtungen erfolgen, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes unterscheiden, wobei die Schmelzpunkte dieser Substanzen vorzugsweise an den Temperaturverlauf dieses Reinigungsprozesses angepaßt sind und die Differenz der Schmelzpunkte ausreicht, um das gesonderte Auflösen der einzelnen Matrices oder Beschichtungen zu gewährleisten. Ist es beispielsweise vorgesehen, Zinksalze und kristalline schichtförmige Silikate zeitlich getrennt freizusetzen, so sind solche Substanzen für die unterschiedliche Beschichtungen bevorzugt, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes um mindestens 5°C, vorzugsweise um 10°C, besonders bevorzugt um 15°C und insbesondere um mindestens 20°C unterscheiden, wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß der Schmelzpunkt mindestens einer der schmelzbaren Substanzen, die eine Beschichtung bilden unterhalb 30°C liegt, während der Schmelzpunkt mindestens einer weiteren Substanz, die eine weitere Matrix oder Beschichtung bilden, oberhalb 30°C liegt.

[0066] Derartige Beschichtungen können beispielsweise durch Tauchen, Besprühen oder Umwälzen in einem Trommelcoater oder Dragierkessel aufgebracht werden. Besonders bevorzugt werden als schmelz- oder erweichbare Substanzen für die Beschichtungen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt.

[0067] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0068] Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

[0069] Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

[0070] Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

[0071] Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

[0072] Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

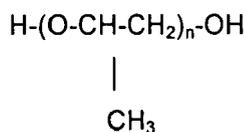
[0073] Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der konfektionierten Zinksalze oder kristallinen schichtförmigen Silikate kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

[0074] Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder

EP 1 657 295 A1

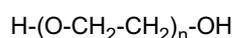
Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten, sind bevorzugt.

[0075] Hierbei sind Beschichtungsmittel bevorzugt, die als einzige schmelz- oder erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der nachfolgenden allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

[0076] Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

[0077] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Beschichtungsmaterialien Paraffinwachs.

[0078] Paraffinwachs weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachs stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

[0079] Paraffinwachs bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

[0080] Bevorzugt zu verarbeitende schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthalten mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Beschichtungsmaterialien dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthalten.

[0081] Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Beschichtung führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

[0082] Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und die daraus gebildete Beschichtung wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

[0083] In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

[0084] Bevorzugte erfindungsgemäß zu verarbeitende Beschichtungsmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75°C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmaterials, enthalten.

[0085] Außer durch die Wahl einer geeigneten Beschichtung kann das Auflösungsverhalten der Zinksalz oder Silikatcompounds auch durch die oben erwähnten Kompaktierungsverfahren beeinflusst werden. Hierbei ist neben der Höhe des

eingesetzten Druckes und dem Einsatz von Hilfsmitteln, wie beispielsweise von Bindemitteln, insbesondere die Wahl des/der co-konfektionierten Aktiv- und/oder Gerüstsubstanzen von großer Bedeutung. So eignen sich insbesondere kompaktierte Silikate, insbesondere Disilikate, und/oder Polycarboxylate und/oder Mischungen verschiedener Polycarboxylate auf Grund ihrer verzögerten Lösung/Dispersion bzw. auf Grund auftretender Vergelung dieser Substanzen oder Substanzgemische in wässriger Flotte als "Depotsubstanzen" für die Zinksalze oder kristallinen schichtförmigen Silikate.

[0086] Eine weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte Form der Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel oder maschineller Geschirrspülhilfsmittel sind Polymermatrizes. Derartige Polymermatrizes sind universell in verschiedenen Programmgängen einsetzbar, zeichnen sich dabei durch eine einfache und kostengünstige Herstellungsweise aus und können variierende Mengen an aktivem Agens enthalten.

[0087] Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher weiterhin maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, in welchen das/die Zinksalz(e) und/oder das/die kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) in einer Polymermatrix konfektioniert vorliegen.

[0088] Die wirkstoffhaltigen Polymermatrizes lassen sich günstig und in hoher Formvielfalt herstellen. Durch die Auswahl wasserlöslicher oder wasserunlöslicher Polymere kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung sogar als Verpackung von maschinellen Geschirrspülmitteln oder als Körbchen, in das die Mittel eingebracht werden, formuliert werden. Es ist auch möglich, beide Arten der Einbringung miteinander zu kombinieren, indem beispielsweise ein Trägerkörbchen aus wasserunlöslicher, wirkstoffhaltiger Polymermatrix einen Polymerkörper aus wasserlöslicher, wirkstoffhaltiger Polymermatrix enthält. Solche Produkte können aus den verschiedenen Matrizes die aktiven Agentien zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterschiedlich stark freisetzen, was zu einer optimalen Konzentration an Aktivsubstanz zu jedem Zeitpunkt des Reinigungsprogramms führt.

[0089] Liegen in erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln sowohl das Zinksalz als auch das Silikate in einer Polymermatrix konfektioniert vor, so kann diese Konfektionierung in bevorzugten Ausgestaltungsformen der vorliegenden Erfindung sowohl in der gleichen Polymermatrix als auch in unterschiedlichen Matrizes erfolgen, das heißt, daß das Zinksalz beispielsweise in Polymer A konfektioniert vorliegt, während das Silikat in einem Polymer B konfektioniert wurde. Schließlich können Zinksalz und Silikat auch mittels des gleichen Polymers, jedoch in voneinander getrennten Matrizes konfektioniert werden.

[0090] Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich demnach sowohl mit wasserunlöslichen als auch mit wasserlöslichen Polymeren oder Mischungen daraus realisieren. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e) umfaßt.

[0091] Die erfindungsgemäßen Polymermatrizes können dabei universell formuliert werden. So ist es beispielsweise möglich, erfindungsgemäße Vorweichmittel, Vorspülmittel, Reinigungsmittel für den Hauptspülgang oder Klarspülmittel bereitzustellen. Daneben können erfindungsgemäße Zusammensetzungen auch Kombinationsprodukte sein, die zwei oder mehrere der vorgenannten Mittel in sich vereinen. Auch die Formulierung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen als Additionsprodukt, das beispielsweise in die Geschirrspülmaschine eingehängt wird, ist problemlos möglich. Die wirkstoffhaltige Polymermatrix kann teilchenförmig in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet werden, sie kann aber auch ein kompakter Formkörper sein, der beispielsweise entweder ein Kern ist, welcher eine Mulde einer Reinigungsmitteltablette füllt, oder ein Formkörper, der als Additionsprodukt gleich einem Deo-Hänger in die Spülmaschine eingebracht wird. Auch Körbchen, welche für die Aufnahme von Reinigungsmitteltabletten geeignet sind, lassen sich aus der wirkstoffhaltigen Polymermatrix herstellen. Nicht zuletzt kann die wirkstoffhaltige Polymermatrix auch als Verpackung für maschinelle Geschirrspülmittel genutzt werden. Dies ist insbesondere bei vollständig wasserlöslichen wirkstoffhaltigen Polymermatrizes attraktiv, da der Verbraucher das Produkt nicht auspacken muß, den direkten Kontakt mit dem Produkt, der als unerwünscht empfunden wird, vermeidet und zudem andere Verpackungsmaterialien eingespart werden.

[0092] Besonders bevorzugt erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix

-) 5 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere,
-) mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (Ia)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, enthält, wobei die Summe der Gewichtsanteile des/der Zinksalze(s) und des/der kristallinen Silikate(s) 0,5 bis 95 Gew.-% beträgt,

) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe umfaßt, wobei sich die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der wirkstoffhaltigen Polymermatrix beziehen.

[0093] Die Polymermatrix der erfindungsgemäß bevorzugten Mittel umfaßt 5 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere. Der Begriff "Polymere" kennzeichnet im Rahmen der folgenden Anmeldung in Anlehnung an die IUPAC-Definition Substanzen, die sich aus einem Kollektiv chemisch einheitlich aufgebauter, sich in der Regel aber hinsichtlich Polymerisationsgrad, Molmasse und Ketten-Länge unterscheidender Makromoleküle zusammensetzt. Nach dieser die Entstehungsweise des Begriffs nicht berücksichtigenden IUPAC-Definition ist ein Polymer "eine Substanz, die aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen "sogenannte konstitutive Einheiten, Grundbausteine oder Wiederholungseinheiten) wiederholt aneinander gereiht sind". Die unterschiedlich großen Makromoleküle eines Polymers sind aus so vielen gleichen oder ähnlichen niedermolekularen Bausteinen (Monomeren) aufgebaut, daß sich die physikalischen Eigenschaften der Substanz, besonders die Viskoelastizität, bei geringfügiger Erhöhung oder Reduzierung der Anzahl der Bausteine nicht mehr merklich ändern. Die Größe der Makromoleküle bedingt, daß sich die Endgruppen relativ wenig auf die Eigenschaften der Polymere auswirken, so daß auf ihre explizite Angabe in den nachstehend angegebenen Strukturformeln meist verzichtet wird.

[0094] Die die Matrix bildenden Polymere der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können dabei sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sein. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix 7,5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 85 Gew.-%, weiter bevorzugt 15 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere umfaßt, wobei die Gewichtsangaben sich auf die wirkstoffhaltige Polymermatrix beziehen.

[0095] Die mittlere Molmasse der in den bevorzugten erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Polymere liegt vorzugsweise bei mindestens 5000 g/mol, besonders bevorzugt bei mindestens 10.000 g/mol und insbesondere bei mindestens 12.000 g/mol.

[0096] Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäß bevorzugten Mittel sowohl wasserunlösliche als auch wasserlösliche Polymere sowie Mischungen dieser Polymere enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen auf der Basis wasserunlöslicher Polymermatrices sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserunlösliche Polymere aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polystyrol, Polyethylen-terphtalat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, der Polyurethane, der Polyamide sowie deren Mischungen umfaßt.

[0097] Anstelle von wasserunlöslichen Polymeren oder in Mischung mit ihnen können auch wasserlösliche Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs die Polymermatrix bilden. Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche Polymere umfaßt, wobei das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus:

- i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
- ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- iii) Polyvinylpyrrolidon,
- iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- v) Celluloseethern
- vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
- vii) Pfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
-) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
-) Copolymeren aus
 - xv-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
 - xv-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen

-) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
-) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
-) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere
-) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
-) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymeren
-) Pfcopolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglykolen
-) gepropften Copolymeren aus der Copolymerisation von

xxii-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

xxii-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,

) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:

xxiii-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,

xxiii-ii) ungesättigte Carbonsäuren,

xxiii-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols.

[0098] Die wirkstoffhaltige Polymermatrix weist neben dem oder den Polymer(en) einen Gehalt an mindestens einem Zinksalz und/oder mindestens einem kristallinen schichtförmigen Silikat der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (Ia) auf, welche aus der Matrix freigesetzt werden können. Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I) bzw. der allgemeinen Formel (Ia) enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile dieser Bestandteile 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 3 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wirkstoffhaltigen Polymermatrix, beträgt.

[0099] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel können die wirkstoffhaltige Polymermatrix in unterschiedlichen Mengen enthalten. Je nachdem, ob die wirkstoffhaltige Polymermatrix in den Zusammensetzungen beispielsweise als feinteiliges Pulver oder Granulat enthalten ist, als Teil eines Formkörpers ausgebildet ist, oder ob sie die Zusammensetzung als Verpackung umschließt, können die Mengenanteile der wirkstoffhaltigen Polymermatrix an der Gesamtzusammensetzung variieren. Hier sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, die, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 20 Gew.-% der wirkstoffhaltigen Polymermatrix enthalten.

[0100] Besonders bevorzugte Polymermatrizes enthalten mindestens ein Zinksalz in solchen Mengen, daß die Zusammensetzung Zink in oxidiert Form in Gewichtsanteilen 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 der Polymermatrix, enthält.

[0101] Wie eingangs erwähnt, bedingt die Einarbeitung erfindungsgemäß bevorzugter wirkstoffhaltiger Polymermatrizes in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Einschränkung bezüglich der Anbietungsformen oder der Rezepturen dieser Zusammensetzungen. So können neben üblichen maschinellen Geschirrspülmitteln auch Vorweich- oder Vorspülprodukte, Klarspüler, Maschinenpfleger oder Zusatzprodukte als erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sieht vor, daß die Polymermatrix als separat in die Geschirrspülmaschine einzubringendes Formteil bereitgestellt wird, das über mehrere Spülgänge hinweg die Agentien aus der Polymermatrix freisetzt. Dieses Formteil kann entweder ein Dosierkörbchen für andere Produkte, wie beispielsweise den Reiniger, sein, es kann aber auch als separates und eigenständiges Formteil den Zusatznutzen der Glasschonung verkörpern. Mögliche Formen sind beispielsweise an die bekannten Spülmaschinen-Dodorantien angelehnt. Optisch reizvoll ist die Ausgestaltung des Kunststoffteils in transluzenter, opaleszenter oder vollständig klarer Form, beispielsweise in Form eines stilisierten Diamanten. Durch solche Produktausgestaltungen läßt sich der durch die Glasschonung resultierende Glanz verbrauchernah visualisieren.

[0102] Der Vielfalt der Formgebung sind aufgrund der Möglichkeiten der Kunststoffverarbeitung keinerlei Grenzen gesetzt. Die wirkstoffhaltigen Polymermatrizes können problemlos mit den gängigen Methoden umgeformt werden.

[0103] Die formgebende Verarbeitung erfolgt nach den in der kunststoffverarbeitenden Industrie üblichen Verfahren, wobei insbesondere die Folienherstellung und -weiterverarbeitung, das Blasformen und das Spritzgießen bevorzugt sind. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß ein Kunststoffgranulat mit Hilfe eines Extruders aufgeschmolzen und formgebenden Werkzeugen zugeführt wird. Dabei kann das Kunststoffgranulat die Agentien zur Glaskorrosionsinhibierung bereits enthalten, diese können aber auch während des Aufschmelzens im Extruder zugegeben werden, was eine besonders kostengünstige Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten wirkstoffhaltigen Polymermatrizes ermöglicht.

[0104] In einer zusätzlichen bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel in einer Art konfektioniert, die es ermöglicht, die in diesen Mitteln enthaltenen Aktivsubstanzen gezielt zu applizieren und zu dosieren. Für dieses Zwecke eignen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung insbesondere stiftförmige Angebotsform, die, ähnlich einem Klebestift, bei Lagerung und Transport ihre räumlich-geometrische Form nicht verändern, diese jedoch, wird die Angebotsform unter Einwirkung eines Druckes über eine Oberfläche bewegt, in ihrem Kontaktbereich mit der Oberfläche aufgrund der dort auftretenden Scherkräfte verliert. Das Mittel wird als eine Folge der einwirkenden Scherkräfte auf der Oberfläche verschmiert und verbleibt dort nach Beendigung des Einwirkens der Scherkräfte in seiner neuen räumlich-geometrischen Form, ist also

wiederum formstabil. Mit Hilfe einer derartigen bevorzugten Konfektionierung lassen sich erfindungsgemäße Mittel gezielt applizieren und dosieren.

[0105] Derartige formstabile maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, die sich aufgrund ihrer Materialbeschaffenheit bei Einwirkung einer Scherkraft auf einer Oberfläche verstreichen lassen, ohne Einwirkung einer Scherkraft jedoch in seiner Raumform verharren, lassen sich vorteilhafterweise durch ihre Penetrationszahlen charakterisieren. Als Penetrationszahl wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Zahlenwert bezeichnet, der sich bei Bestimmung der Härte der erfindungsgemäßen Mittel mittels eines Texture Analyzers, Modell TA-XT2-I der Firma Stable Micro Systems ergibt. Zur Durchführung dieser Messung werden die folgenden Test-Parameter eingestellt:

TA Mode:	Messe Kraft in Druckrichtung
TA Option:	Einfacher Test
Trigger Value	0,2 g
PPS	200

[0106] Die Penetrationszahl wird bestimmt, indem ein bestimmtes Messwerkzeug (TA-15 45°-Kegel aus Edelstahl) mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit (0,5 mm/s) bis zu einer definierten Eindringtiefe (5,0 mm) in das Testmaterial gepresst und anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit (0,2 mm/s) aus diesem Material herausgezogen wird. Die untersuchten Testmaterialien hatten eine Temperatur von 23°C, die Messungen wurden bei 20°C Raumtemperatur durchgeführt. Das Meßgerät ermittelte ausgehend von dem beschriebenen Versuchsaufbau einen Zahlenwert in der Einheit Gramm [g]. Dieser Zahlenwert wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als Penetrationszahl bezeichnet. Die Messungen nach der beschriebenen Methode ergaben nun, daß die bevorzugten formstabilen maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel Penetrationszahlen von 200 bis 1000 g, vorzugsweise von 250 bis 900 g, besonders bevorzugt von 300 bis 800 g und insbesondere von 350 bis 700 g aufweisen.

[0107] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, die formstabil sind und eine Penetrationszahl von 200 bis 1000 g vorzugsweise von 250 bis 900 g, besonders bevorzugt von 300 bis 800 g und insbesondere von 350 bis 700 g aufweisen.

[0108] Der Begriff "formstabil" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, die eine Eigen-Formstabilität aufweisen, die sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine gegen Bruch stabile, nicht desintegrierende Raumform zu haben, die sich auch unter den genannten Bedingungen über längere Zeit nicht verändert, das heißt unter den üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher in der durch die Herstellung bedingten räumlich-geometrischen Form verharret, das heißt, beispielsweise nicht zerfließt.

[0109] Die für bevorzugte erfindungsgemäße Mittel kennzeichnende Penetrationszahl von 200 bis 1000 g läßt sich nicht durch Aktivsubstanzen wie Zinksalze oder schichtförmige Silikate in ihrer Reinform realisieren. Es ist daher notwendig ein Trägermaterial oder Matrixmaterial für diese Aktivsubstanzen bereitzustellen, das den genannten physikalischen Anforderungen an ein erfindungsgemäßes Mittel entspricht. Ein solche Matrix sollte zudem mit in ihr enthaltenen aktiven Agentien kompatibel sein, das heißt insbesondere nicht mit diesen reagieren, sondern diese stabilisieren. Weiterhin sollen die Trägermaterialien auch den angestrebten Reinigungsvorgang nicht in Frage stellen, also auch mit allen weiteren während des Reinigungs- und/oder Pflegevorgangs eingesetzten Substanzen verträglich sein. Schließlich sollte das Matrixmaterial vorzugsweise wasserlöslich bzw. wasserdispergierbar sein, um das Auftreten von Rückständen nach der Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels zu vermeiden. Besonders bevorzugt sind Trägermaterialien, die neben der Funktion als Matrix für die Aktivsubstanz gleichzeitig eine reinigende oder pflegende Funktion aufweisen. Aus der großen Zahl möglicher Trägermaterialien haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Reihe von Stoffgruppen als besonders vorteilhaft erwiesen. Auf diese Substanzen soll in der Folge näher eingegangen werden.

[0110] Bevorzugt formstabile, erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung daher dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyvinylpyrrolidon(e) und/oder Polyvinylalkohol(e) und/oder Polyvinylacetat(e) und/oder Polyacrylat(e) und/oder Polyalkylenglycol(e) und/oder Fett(e) und/oder Fettsäure(n) und/oder Fettsäureester und/oder Fettsäureamid(e) und/oder Fettalkohole und/oder Wachs(e) und/oder Paraffin(e) und/oder Wachsalkohole und/oder Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), und/oder Dextrin(e) und/oder Stärkeether enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieses Bestandteils/dieser Bestandteile am Gesamtgewicht des formstabilen maschinellen Geschirrspül- und/oder Geschirrspülhilfsmittels vorzugsweise zwischen 30 und 99 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 95 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 95 Gew.-% beträgt.

[0111] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel können außer in den beschriebenen festen bzw. formstabilen Formen auch in Form flüssiger bzw. fließfähiger Mittel konfektioniert werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel daher eine Viskosität von 500 bis 500.000 mPas, vorzugsweise von 900 bis 200.000 mPas und insbesondere von 1300 bis 100.000 mPas auf. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel wird mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen. Der Ausdruck "flüssige oder fließfähige Mittel" wird in der Folge für Mittel verwandt, welche eine Viskosität von 500 bis 500.000 mPas, vorzugsweise von 900 bis 200.000 mPas und insbesondere von 1300 bis 100.000 mPas aufweisen.

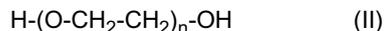
[0112] Als einen bevorzugten Inhaltsstoff enthalten derartige bevorzugte erfindungsgemäße flüssige oder fließfähige Mittel ein oder mehrere nichtwässrige Lösungsmittel. Diese stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Diole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders 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.

[0113] Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, 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, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-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.

[0114] Auch bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside sind im Rahmen der Anmeldung bevorzugte nichtwässrige Lösungsmittel.

[0115] Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes flüssiges oder fließfähiges maschinelles Geschirrspülmittel oder maschinelles Geschirrspülhilfsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es nichtwässrige(s) Lösungsmittel enthält, wobei das/die Lösungsmittel vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

[0116] Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind bei Raumtemperatur flüssig. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (II)

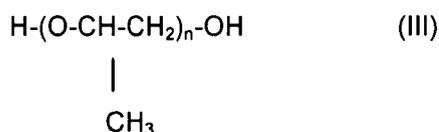


genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol, siehe unten) und ca. 16 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 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.

[0117] 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 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.

[0118] Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen 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 Handelsnamen mit höheren Zahlen.

[0119] Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (III)



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.

[0120] 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.

[0121] 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 $1,398 \text{ gcm}^{-3}$, die bei 125-130°C (0,15 mbar) siedet.

[0122] 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.

[0123] Vom Propylenglycol 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.

[0124] 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.

[0125] Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von $1,21 \text{ gcm}^{-3}$, 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.

[0126] In bevorzugten erfindungsgemäßen flüssigen oder fließfähigen maschinellen Geschirrspülmitteln oder maschinellen Geschirrspülhilfsmitteln ist/sind das/die nichtwässrige(n) Lösungsmittel in Mengen von 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0127] 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 maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittel an freiem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 8 Gew.-% und insbesondere sogar unter 6 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.

[0128] Als weiteren bevorzugten Inhaltsstoff enthalten bevorzugte erfindungsgemäße flüssige oder fließfähige maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, kurz Niotenside. Die Mengen, in denen die nichtionischen Tenside eingesetzt werden, liegen erfindungsgemäß bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-%, wobei erfindungsgemäß solche Mittel besonders bevorzugte sind, die 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere 4 bis 17,5 Gew.-% nichtionische (s) Tensid(e) enthalten.

[0129] Für eine ausführliche Beschreibung dieser Niotenside sei zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stellen auf die nachfolgenden Ausführungen zu den bevorzugten wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen bevorzugter erfindungsgemäßer Mittel verwiesen.

[0130] 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.

[0131] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin

) 0,1 bis 1,0 Gew.-% eines oder mehrerer Strukturgeber aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole sowie

) 5,0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Verdicker aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate und amorphen oder kristallinen Disilikate.

[0132] Der Strukturgeber a) stammt aus der Gruppe der Bentonite und/oder mindestens teilweise veretherten Sorbitole.

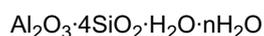
Diese Stoffe werden eingesetzt, um die physikalische Stabilität der Mittel zu gewährleisten und die Viskosität einzustellen. Obwohl herkömmliche Verdickungsmittel wie Polyacrylate oder Polyurethane in nichtwässrigen Medien versagen, gelingt die Viskositätsregelung mit den genannten Substanzen im nichtwässrigen System.

[0133] 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.

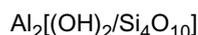
[0134] Den Hauptbestandteile der Bentonite bilden sogenannte Montmorillonite, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch in reiner Form eingesetzt werden können. Montmorillonite sind zu den Phyllosilicaten und hier zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonminerale, die monoklin-pseudohexagonal 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



bzw.



bzw.



(bei 150° getrocknet)

beschrieben werden können.

[0135] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturgeber Montmorillonite eingesetzt werden. Montmorillonite 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, α -Picolin, Ammoniumverbindungen, 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, Fe²⁺, Fe³⁺, 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 Ca²⁺ ausgeglichen wird.

[0136] 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.

[0137] 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-Ethern 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.

[0138] Die bevorzugten erfindungsgemäßen flüssigen oder fließfähigen 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.

[0139] Als Verdicker können die bevorzugten erfindungsgemäßen flüssigen oder fließfähigen 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.

[0140] Die bevorzugten erfindungsgemäßen flüssigen oder fließfähigen 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.

[0141] 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 einzusetzenden Builder weniger als 75 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 25 µm beträgt.

[0142] 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.

[0143] 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.

[0144] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige oder fließfähige maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel enthalten als Verdickungsmittel Hydroxyethylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

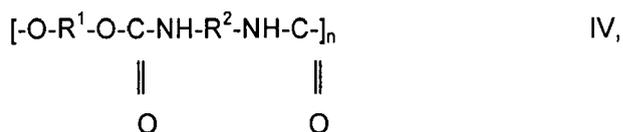
[0145] Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0146] 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.

[0147] 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.

[0148] 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.

[0149] Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel IV beschreiben



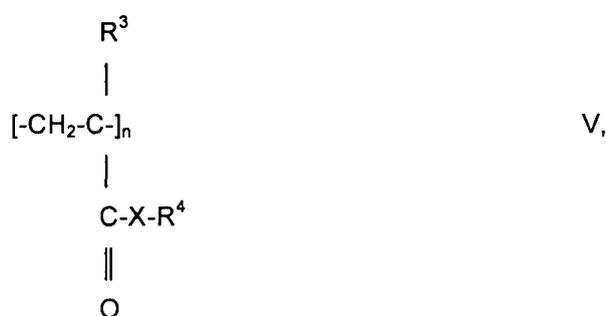
in der R¹ für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R² für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R¹ ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C₂₋₁₂-Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel VIII dadurch unterscheiden, daß an den Rest R¹ weitere -O-CO-NH-Gruppen ge-

bunden sind.

[0150] Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^2 = C_6H_3-CH_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) oder Hexamethylendiisocyanat [HMDI, $R^2 = (CH_2)_6$] hergestellt.

[0151] 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/Butyltriglycol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglycoether, 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.

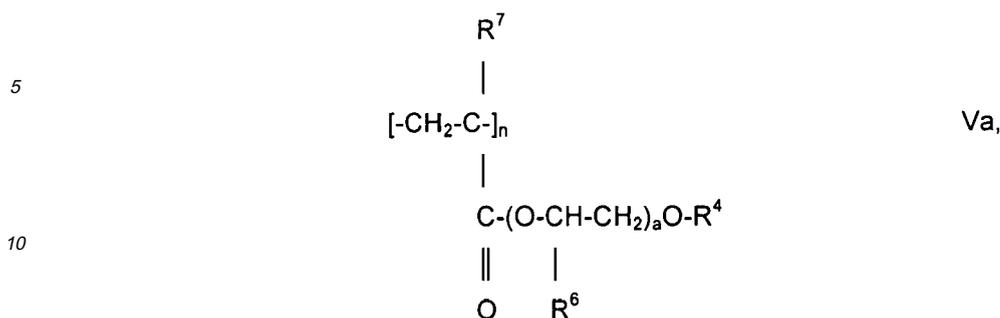
[0152] Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel V beschreiben



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 Alkoxyierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxyierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

[0153] 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. Alkoxyierungsgrad variieren kann. Die Formel V 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 V 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.

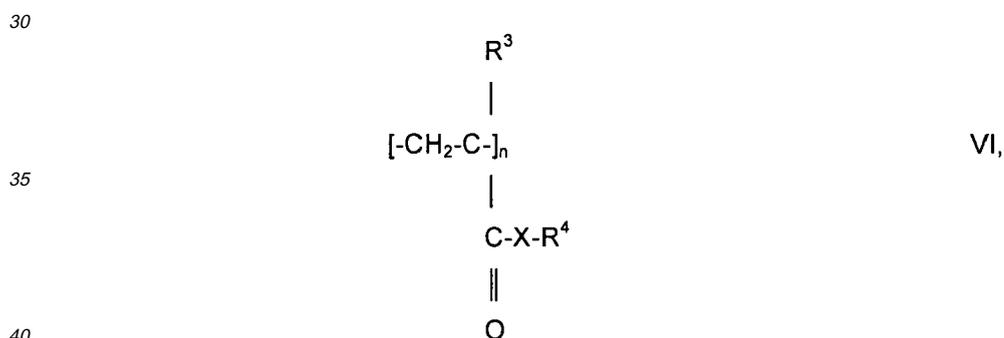
[0154] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel Va genügen



15 in der R⁴ für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₈₋₂₂-Alk(en)ylrest, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für H oder CH₃ stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R⁴ ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert (R⁶=H) ist.

20 **[0155]** Produkte der Formel Va sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R⁴ für einen Stearylrest, R⁶ ist ein Wasserstoffatom, R⁷ ist H oder CH₃ und der Ethoxylierungsgrad a ist 20. Auch bei dieser Dispersion gilt das zum Wassergehalt der Mittel vorstehend Gesagte.

25 **[0156]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige oder fließfähige maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel 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 VI



in der R³ für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C₁₋₄-Alk(en)ylrest, X für N-R⁵ oder O, R⁴ für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C₈₋₂₂-Alk(en)ylrest, R⁵ für H oder R⁴ und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

45 **[0157]** Die erfindungsgemäßen festen bzw. formstabilen und flüssigen bzw. fließfähigen maschinellen Geschirrspülmittel oder Geschirrspülhilfsmittel 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 Polymer-Mischungen 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.

55 **[0158]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezweckt jedoch, 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.

[0159] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, die portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

[0160] Bevorzugt umfassen erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder Geschirrspülhilfsmittel 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 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.

[0161] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das das maschinelle Geschirrspülmittel oder Geschirrspülhilfsmittel teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das das 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.

[0162] Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten den gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

[0163] 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 maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel 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.

[0164] Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß die 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.

[0165] 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, Poly-ethylenoxid, 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.

[0166] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel 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.

[0167] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel

EP 1 657 295 A1

mittel 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.

5 **[0168]** "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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



enthalten.

25 **[0169]** 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.

30 **[0170]** 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.

35 **[0171]** 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.

40 **[0172]** 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 g mol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.

45 **[0173]** 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.

[0174] 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.

50 **[0175]** 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

55

EP 1 657 295 A1

Tabelle fortgesetzt

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
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

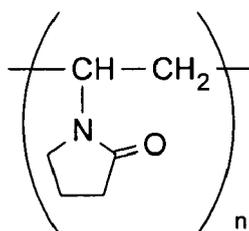
[0176] Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, 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.).

[0177] 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.

[0178] 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.

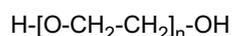
[0179] Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wässriger Phase löslich sind.

[0180] Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



[0181] 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.

[0182] Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



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.

[0183] 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 Weichgelatinekapsein äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

[0184] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch 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.

[0185] 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% verzweigt-kettigem 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, verzweigt 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.

[0186] 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.

[0187] In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0188] 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 maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel 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.

[0189] 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.

[0190] 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 Verdünnungen 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 abgedrückt.

[0191] 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.

[0192] 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 reinigungsaktive 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.

[0193] 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 langsamere lösliche.

[0194] 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 Vernetzungsgrad 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 Geschirreinigungsmitte in die jeweilige Flotte aufweisen.

[0195] 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.

[0196] Erfindungsgemäße Geschirreinigungsmitte, die in transparenten Umhüllungen bzw. Behältnissen verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, welche die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Umhüllungen vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

[0197] 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 C₁₋₁₈-Alkanolen, insbesondere C₁₀₋₁₈-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.

[0198] 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-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthyl-ester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianylino-(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-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0199] 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.

[0200] UV-Absorber können in den 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.

[0201] Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methylumbelliferone, 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.

[0202] 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.

[0203] 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.

[0204] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel enthalten unabhängig von der Art ihrer Konfektionierung mindestens eine wasch- oder reinigungsaktive Substanz aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Polymere, Gerüststoffe, Tenside, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Korrosionsinhibitoren, nichtwässrige Lösungsmittel. Diese Substanzen sollen in der Folgen näher beschrieben werden.

Builder

[0205] Gemäß der vorliegenden Erfindung können in die maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe eingearbeitet sein, insbe-

sondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

[0206] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0207] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0208] Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

[0209] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0210] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0211] Geeignete Phosphate sind das Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , das Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , das Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , das Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekularen Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann, sowie das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat).

[0212] Außer den genannten Natriumphosphaten können auch die entsprechenden Kaliumsalze oder Mischungen aus diesen beiden eingesetzt werden; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0213] Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel enthalten kein Natrium- und/oder Kaliumhydroxid.

[0214] Weitere bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat und die Kaliwassergläser.

[0215] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel enthalten 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe, vorzugsweise Citrate und/oder Phosphate, bevorzugt Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0216] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Gerüststoffen innerhalb engerer Grenzen. Hier sind maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel bevorzugt, die den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0217] 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 $[Mn(PO_3)_n]$ und Polyphosphate ($M^I_{n+2}P_nO_{3n+1}$ bzw. $M^I_nH_2P_nO_{3n+1}$) einteilen.

[0218] 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.

[0219] Metaphosphate erhält man als Begleitstoffe des - fälschlicherweise als Natriumhexametaphosphat bezeichneten - Grahamschen Salzes durch Schmelzen von NaH_2PO_4 auf Temperaturen über $620^\circ C$, 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.

[0220] Das kristalline, wasserunlösliche Maddrellsche Salz, $(NaPO_3)_x$ mit $x > 1000$, das bei $200-300^\circ C$ aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. $600^\circ C$ in das cyclische Metaphosphat $[Na_3(PO_3)_3]$ über, das bei $620^\circ C$ 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 Kurrolsches Salz, $(NaPO_3)_n$ mit $n \gg 5000$, entsteht ebenfalls aus der $600^\circ C$ heißen Schmelze des Maddrellschen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. $500^\circ C$ belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

[0221] 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.

[0222] Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

[0223] 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 Bernsteinsäureanhydrid 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.-%).

[0224] 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. "zweizählig" 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.

[0225] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner 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 ChelatKomplexen 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.

[0226] 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 polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0227] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel, 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.

[0228] 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,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

[0229] 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. 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.

[0230] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, 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.

[0231] 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.

[0232] 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, Apfelsäure, 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.

[0233] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0234] 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.

[0235] 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.

[0236] Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0237] 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, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0238] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0239] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 7000 g/mol.

[0240] 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.

[0241] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0242] Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

[0243] Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

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

enthalten.

[0244] Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrtile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrtile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

[0245] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrtile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0246] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel VII als Monomer bevorzugt,



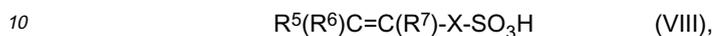
in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2

EP 1 657 295 A1

bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

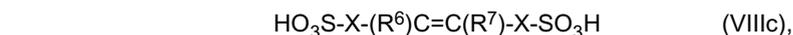
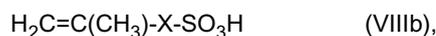
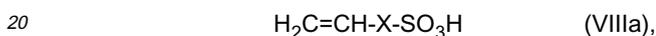
5 **[0247]** Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel VII beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure (R¹ = R² = R³ = H), Methacrylsäure (R¹ = R² = H; R³ = CH₃) und/oder Maleinsäure (R¹ = COOH; R² = R³ = H) bevorzugt.

[0248] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VIII bevorzugt,



in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

15 **[0249]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIIa, VIIIb und/oder VIIIc,



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

30 **[0250]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel VIIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel VIIIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel VIIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel VIIIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel VIIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

35 **[0251]** Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Grupp iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0252] Zusammenfassend sind Copolymere aus

45 i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VII.



50 in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

55 i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VIII



in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

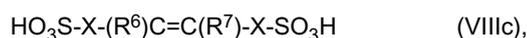
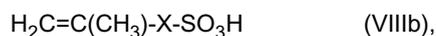
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

[0253] 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 VIIIa, VIIIb und/oder VIIIc:



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

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0254] Die in den Mitteln enthaltenen 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.

[0255] So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



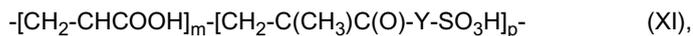
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

[0256] 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 X

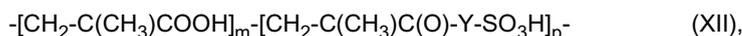


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

[0257] 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 XI



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

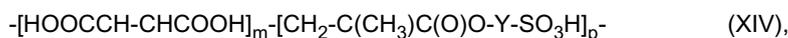


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

[0258] 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 XIII

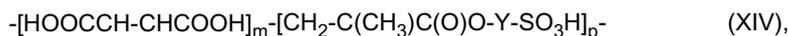
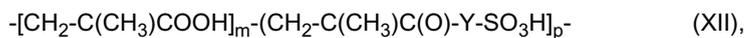
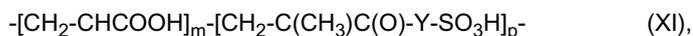


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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



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

[0259] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln IX und/oder X und/oder XI und/oder XII und/oder XIII und/oder XIV



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 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n\text{-}$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-}$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$ steht, bevorzugt sind.

[0260] 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.

[0261] 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.

[0262] 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.

[0263] 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 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol⁻¹ aufweisen.

[0264] 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.

[0265] Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

[0266] Geeignet sind weiterhin copolymeren 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 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

[0267] 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.-%.

[0268] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0269] 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.

[0270] Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0271] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0272] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, 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.

[0273] 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.

[0274] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0275] 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.-%.

[0276] 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.

[0277] 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.

[0278] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0279] Erfindungsgemäße Mittel sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate in Mengen von 0,1 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

Tenside

[0280] Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

[0281] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0282] 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, Palmittinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0283] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen 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 C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0284] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0285] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, 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 C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter 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. **[0286]** 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.

[0287] 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.

[0288] Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

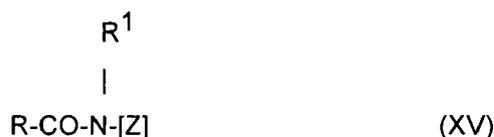
[0289] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0290] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, 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 Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

[0291] 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.

[0292] 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.

[0293] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XV),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3

EP 1 657 295 A1

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.

5 **[0294]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XVI),

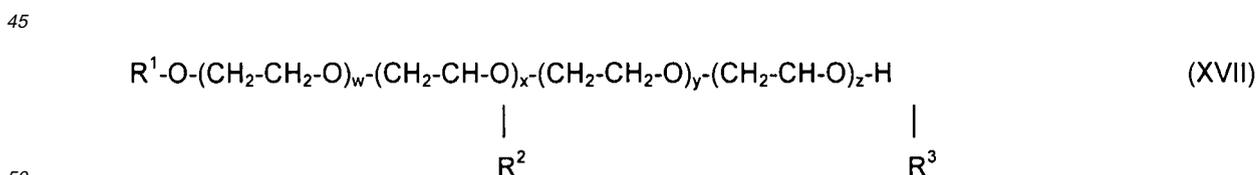


15 in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0295] [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.

25 **[0296]** Bei Wasch- und Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C₁₀ bis C₁₈, bevorzugt zwischen C₁₂ und C₁₆, wie z. B. C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ und C₁₈-Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

35 **[0297]** Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel XVII enthalten



in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0298] Die bevorzugten Niotenside der Formel XVII lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel XVII kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlen-

stoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R¹ in Formel XVII für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0299] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0300] Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0301] Als bevorzugte zusätzliche 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.

[0302] Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside 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.

[0303] 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.

[0304] 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.

[0305] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

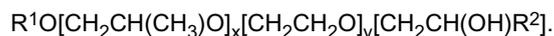
[0306] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0307] 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 Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel 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.

[0308] 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.

[0309] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0310] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



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.

[0311] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0312] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0313] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



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

[0314] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



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

[0315] 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.

[0316] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die aschinellen Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte

Mittel, enthalten.

Bleichmittel

5 **[0317]** Bleichmittel und Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipera-

10 zelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.
[0318] "Natriumpercarbonat" ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxyhydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ gcm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

15 **[0319]** Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, 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 -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

20 **[0320]** Als Bleichmittel für das maschinelle Geschirrspülen können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

25 **[0321]** Vorteilhafte Mittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

40 Bleichaktivatoren

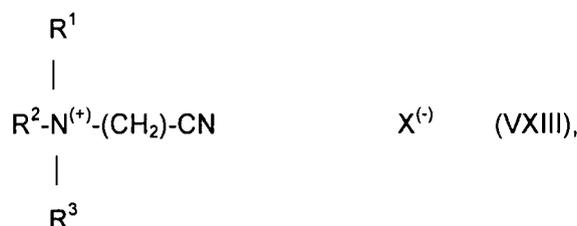
[0322] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin (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 und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

50 **[0323]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0324] Erfindungsgemäß werden Mittel bevorzugt, einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren,

insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TA-ED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0325] Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Bleichaktivatoren gehören weiterhin die "Nitrilquats", kationische Nitrile der Formel (XVIII),



in denen R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

[0326] Unter die allgemeine Formel (XVIII) fällt eine Vielzahl von kationischen Nitrilen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Mit besonderem Vorteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dabei kationische Nitrile, in denen R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht. R² und R³ sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl, wobei einer oder beide Reste vorteilhaft auch noch ein Cyanomethylenrest sein kann.

[0327] Aus Gründen der leichteren Synthese sind Verbindungen bevorzugt, in denen die Reste R¹ bis R³ identisch sind, beispielsweise (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, oder (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, wobei X⁻ vorzugsweise für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist.

[0328] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel oder Geschirrspülhilfsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das kationische Nitril der Formel (XVIII) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Enzyme

[0329] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung 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 Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, 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.

[0330] Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden

vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und - Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0331] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Farbstoffe

[0332] Um den ästhetischen Eindruck der maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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 dem Spülgut, um dieses nicht anzufärben.

[0333] Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel sind alle Färbemittel, die im Reinigungsprozess oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosfarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Duftstoffe

[0334] Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

[0335] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, 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 Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

[0336] Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Korrosionsschutzmittel

[0337] Reinigungsmittel, für das maschinelle Geschirrspülen, können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers 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. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt

(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats sowie den Mangankomplexen $[\text{Me-TACN}]\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,

$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,

$[\text{Me-TACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-O})(\text{m-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und

$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-O})(\text{m-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$, wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur

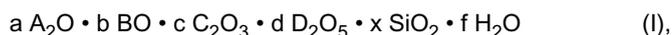
Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0338] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden maschinelle Geschirrspülmittel oder maschinelle Geschirrspülhilfsmittel bevorzugt, die zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0339] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels oder maschinellen Geschirrspülhilfsmittels zur Verringerung der Glaskorrosion beim maschinellen Geschirrspülen.

Patentansprüche

1. Compound, enthaltend mindestens ein Zinksalz sowie mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



in der A ein Alkalimetall und/oder Wasserstoff, B ein Erdalkalimetall und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise ein Element aus der Gruppe Zink, Eisen Mangan, C ein Element der Dritten Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise Eisen, und D ein Element der Fünften Hauptgruppe des Periodensystems und/oder ein Nebengruppenelement bedeuten und weiterhin gilt, daß $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 0,5$; $0 \leq c/x \leq 0,05$; $0 \leq d/x \leq 0,25$; $1,9 \leq x \leq 22$; $0 \leq f \leq 40$, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die enthaltene(n) Zinksalz(e) und das/die enthaltene(n) kristalline(n) schichtförmige(n) Silikat(e) mit einer oder mehreren weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) konfektioniert, in partikulärer Form, als Compound vorliegt/vorliegen.

1. Compound nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der /den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um einen Gerüststoff, ein Tensid, ein Bleichmittel, einen Bleichaktivatoren, Enzym, Farbstoff, Duftstoff, Korrosionsschutzmittel oder Polymer handelt.

2. Compound nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der /den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um ein polymeres Polycarboxylat, vorzugsweise um Alkalimetallsalz der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure handelt.

3. Compound nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das polymere Polycarboxylat eine relative Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol aufweist.

4. Compound nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der /den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um ein Polyacrylat, vorzugsweise um ein Polyacrylat mit einer Molekülmassen von 1000 bis 20000 g/mol handelt.

5. Compound nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der /den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um ein Copolymer aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren handelt.

6. Compound nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der /den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um ein copolymeres Polycarboxylat der Acrylsäure mit Methacrylsäure, der Acrylsäure mit Maleinsäure oder der Methacrylsäure mit Maleinsäure handelt.

EP 1 657 295 A1

7. Compound nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der/den weiteren Aktiv- und/oder Gerüstsubstanz(en) um ein Copolymer der Acrylsäure mit Methacrylsäure handelt, wobei das Copolymer 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthält.

5 **8.** Verfahren zur Herstellung eines Compounds nach einem der vorhergehenden Ansprüche, durch Sprühtrocknung, Granulation, Extrusion, Walzenkompaktierung, Tablettierung, Erstarrung oder Kristallisation.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 6 391 839 B1 (ADDISON MICHAEL CROMBIE ET AL) 21. Mai 2002 (2002-05-21) * Beispiel 1 *	1-8	C11D3/12 C11D3/02 C11D3/20
X	EP 0 744 125 A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD; NIPPOH CHEMICALS CO., LTD) 27. November 1996 (1996-11-27) * Seite 12, Zeilen 14-16 *	1	
X	US 4 670 617 A (DESIMONE ET AL) 2. Juni 1987 (1987-06-02) * Beispiel 1 *	1	
P,X	WO 03/016444 A (HENKEL KGAA) 27. Februar 2003 (2003-02-27) * Seite 17, Absatz 3 - Seite 18, Absatz 3; Ansprüche *	1-8	
X	WO 99/57237 A (HENKEL KGAA) 11. November 1999 (1999-11-11) * Seite 13, Zeilen 2,3; Anspruch 1 * * Seite 3, Zeilen 4-26 * * Beispiele *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	DE 25 39 531 A (HENKEL & CIE GMBH) 17. März 1977 (1977-03-17) * Seite 12, Zeilen 1-20; Ansprüche; Beispiele * * Seite 6, Absätze 2,3 * * Seite 18, letzter Absatz *	1-8	
A	DE 44 37 486 A (HENKEL KGAA) 25. April 1996 (1996-04-25) * Ansprüche; Beispiele *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. Februar 2006	Prüfer Miller, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 05 02 7033

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-02-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6391839	B1	21-05-2002	KEINE	
EP 0744125	A	27-11-1996	CA 2177317 A1	26-11-1996
			DE 69603226 D1	19-08-1999
			DE 69603226 T2	03-02-2000
US 4670617	A	02-06-1987	KEINE	
WO 03016444	A	27-02-2003	EP 1417291 A2	12-05-2004
			HU 0401286 A2	28-12-2004
			US 2005075258 A1	07-04-2005
WO 9957237	A	11-11-1999	DE 19819187 A1	11-11-1999
			EP 1076683 A1	21-02-2001
			JP 2003521553 T	15-07-2003
			US 6462006 B1	08-10-2002
DE 2539531	A	17-03-1977	KEINE	
DE 4437486	A	25-04-1996	WO 9612783 A1	02-05-1996

EPO FORM P0461

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