

(19)



(11)

EP 1 924 675 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
29.07.2015 Patentblatt 2015/31

(51) Int Cl.:
C11D 3/33 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
10.11.2010 Patentblatt 2010/45

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/065711

(21) Anmeldenummer: **06778368.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/025944 (08.03.2007 Gazette 2007/10)

(22) Anmeldetag: **28.08.2006**

(54) **REINIGUNGSFORMULIERUNGEN FÜR DIE MASCHINELLE GESCHIRRREINIGUNG
ENTHALTEND HYDROPHIL MODIFIZIERTE POLYCARBOXYLATE**

CLEANING FORMULATIONS FOR MACHINE DISHWASHING COMPRISING HYDROPHILICALLY
MODIFIED POLYCARBOXYLATES

PREPARATIONS DETERGENTES POUR LAVAGE EN LAVE-VAISSELLE CONTENANT DES
POLYCARBOXYLATES A MODIFICATION HYDROPHILE

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

(30) Priorität: **31.08.2005 DE 102005041347**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.05.2008 Patentblatt 2008/22

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

(72) Erfinder:
• **SEEBECK, Tanja
64625 Bensheim (DE)**
• **TROPSCH, Jürgen
67354 Römerberg (DE)**
• **KISSAU, Lars
67157 Wachenheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 851 021 WO-A-2005/042684
CA-A1- 2 258 218 DE-A1- 10 233 834
JP-A- 10 046 193 US-A- 5 786 313

EP 1 924 675 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

[0002] Bei der Reinigung von Geschirr in der Geschirrspülmaschine wird das Geschirr während des Reinigungsganges von Schmutz, der aus unterschiedlichsten Speiseresten besteht, die auch fettige und ölige Bestandteile enthalten, befreit. Die abgelösten Schmutzpartikel und Komponenten werden bei der weiteren Reinigung im Spülwasser der Maschine umgepumpt. Es muss gewährleistet sein, dass die abgelösten Schmutzpartikel gut dispergiert und emulgiert werden, damit sie sich nicht auf dem Spülgut wieder absetzen.

[0003] Viele der auf dem Markt befindlichen Formulierungen sind phosphatbasiert. Das verwendete Phosphat ist ideal für die Anwendung, da es viele nützliche Eigenschaften vereinigt, die in der maschinellen Geschirreinigung gefragt sind. Zum einen ist Phosphat in der Lage, Wasserhärte (d.h. unlösliche Salze von Wasserhärte verursachenden Ionen wie Calcium- und Magnesiumionen) zu dispergieren. Diese Aufgabe wird zwar auch noch über den Ionentauscher der Maschinen erreicht. Ein großer Anteil der Produkte für maschinelles Geschirrspülen wird aber heute in Form von so genannten 3-in-1-Formulierungen angeboten, bei denen die Funktion des Ionentauschers nicht mehr notwendig ist. Dabei übernimmt das Phosphat meist kombiniert mit Phosphonaten die Enthärtung des Wassers. Weiterhin dispergiert das Phosphat den abgelösten Schmutz und verhindert so ein Wiederabsetzen des Schmutzes auf dem Spülgut.

[0004] Bei den Waschmitteln ist man aus ökologischen Gründen in vielen Ländern zu vollständig phosphatfreien Systemen übergegangen. Auch für die Produkte zur maschinellen Geschirreinigung wird diskutiert, ob eine Umkehr zu phosphatfreien Produkten sinnvoll ist. Die phosphatfreien Produkte, die noch Mitte der neunziger Jahre auf dem Markt waren, erfüllen jedoch die heutigen Ansprüche an das Spülergebnis nicht mehr. Heute erwartet der Verbraucher ein makelloses, streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr. Und das vorzugsweise ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler oder Regeneriersalz für den Ionenaustauscher.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung bereit zu stellen. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, derartige Formulierungen bereit zu stellen, welche ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler ein streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr ergeben.

[0006] In DE 102 25 594 A1 wird die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltende Copolymeren in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend diese Copolymere beschrieben. Es werden jedoch keine Kombinationen dieser Polymere mit Komplexbildnern beschrieben.

[0007] In DE 102 33 834 A1 werden maschinelle Geschirrspülmittel enthaltend 1 bis 25 Gew.-% eines Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren beschrieben. Es werden auch Geschirrspülmittel beschrieben, die neben den genannten Polymeren auch Komplexbildner enthalten können, wobei der Einsatz von EDTA bevorzugt ist. Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate und Glutaminsäure-N, N-diessigsäure und ihre Salze sind nicht genannt.

[0008] WO-A-2005042684 offenbart Geschirreinigungsmittel, die hydrophil modifizierte Polycarboxylatpolymere enthalten.

[0009] EP-A-778340 offenbart phosphatfreie Geschirreinigungsmittel mit Klarspülfunktion, enthaltend Copolymere aus Acrylsäure und Alkylenoxidaddukten des Allylkohols.

[0010] US-A-6172036 offenbart Klarspülmittel enthaltend Methylglycindiessigsäure und Acryl-Methacrylsäure-Polymere.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass der Ersatz von Phosphat durch den Einsatz von bestimmten hydrophil modifizierten Polycarboxylaten in Kombination mit bestimmten Komplexbildnern erreicht werden kann.

[0012] Dabei übernimmt der Komplexbildner die Aufgabe, die die Wasserhärte verursachenden Ionen (Calcium- und Magnesiumionen), welche im Spülwasser oder in den Speiseresten enthalten sind, zu komplexieren. Polycarboxylate weisen ebenfalls ein CalciumBindevermögen auf und sind daneben auch noch in der Lage, die sich aus der Wasserhärte bildenden schwerlöslichen Salze sowie den in der Waschlauge vorhandenen Schmutz zu dispergieren. Überraschend ist, dass MGDA und GLDA in Kombination mit den hydrophil modifizierten Polycarboxylaten eine bessere belagsinhibierende Wirkung als EDTA aufweisen, obwohl deren Komplexbildungskonstante für Ca-Ionen kleiner ist als die von EDTA.

[0013] Gelöst wird die Aufgabe durch phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend als Komponenten:

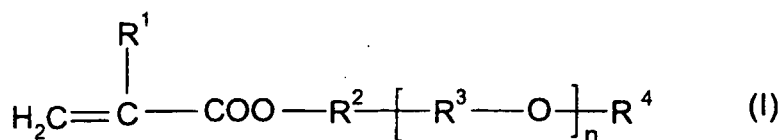
a) 1 bis 20 Gew.-% Copolymere aus

a1) 50 bis 93 Mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

a2) 5 bis 30 Mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und

a3) 2 bis 20 Mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel (I)



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆- Alkylen,
 R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄- Alkylenreste,
 R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl,
 n 3 bis 50,

wobei die Monomere a1) bis a3) statistisch oder blockweise einpolymerisiert sind,

b) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-% Komplexbildner, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycin-N,N-diessigsäurederivat und Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und deren Salzen,

c) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,

d) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,

e) 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% weitere Builder,

f) 0 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Enzyme,

g) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-% ein oder mehrere weitere Zusatzstoffe wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

[0014] Die Formulierung kann zu Tabletten, Pulver, Gel, Kapseln, Extrudat oder Lösung verarbeitet sein. Es kann sich dabei sowohl um Formulierungen für Haushaltsanwendungen als auch für gewerbliche Anwendungen handeln.

[0015] Gelöst wird die Aufgabe ferner durch die Verwendung einer Kombination von Copolymeren a) und Komplexbildnern b) als Builder-System in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung. Dabei übernimmt das Buildersystem die Aufgabe, die die Wasserhärte verursachenden Ionen (Calcium- und Magnesiumionen), welche im Spülwasser oder in den Speiseresten enthalten sind, zu komplexieren.

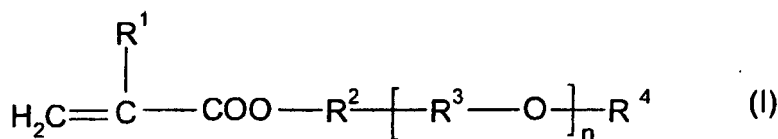
[0016] Gelöst wird die Aufgabe ferner durch die Verwendung einer Kombination von Copolymeren a) und Komplexbildnern b) als belagsinhibierender Zusatz in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

[0017] Die Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymere a) enthalten als einpolymerisierte Komponenten a1) und a2) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

[0018] Der Anteil Acrylsäure a1) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 Mol-%, bevorzugt 65 bis 85 Mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Mol-%.

[0019] Methacrylsäure a2) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 Mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 Mol-% und vor allem zu 15 bis 25 Mol-% enthalten.

[0020] Die Copolymere enthalten als Komponente a3) nichtionische Monomere der Formel (I)



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder bevorzugt Methyl,

R² unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen oder bevorzugt eine chemische Bindung,

R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste, vor allem C₂-C₃-Alkylenreste, insbesondere Ethylen,

R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt C₁-C₂-Alkyl,

n 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

[0021] Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere (I) seien genannt: Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)-acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

[0022] Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylendioxygruppen.

[0023] Der Anteil der nichtionischen Monomere a₃) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 2 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 Mol-% und vor allem 5 bis 10 Mol-%.

[0024] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere haben in der Regel ein mittleres Molekulargewicht M_w von 3 000 bis 50 000, bevorzugt von 10 000 bis 30 000 und besonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000.

[0025] Der K-Wert der Copolymere liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung bei 25°C, nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

[0026] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können durch radikalische Polymerisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

[0027] Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

[0028] Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen. Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen und Azoverbindungen. Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen.

[0029] Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere a₁), a₂) und a₃).

[0030] Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

[0031] Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch im geschlossenen System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

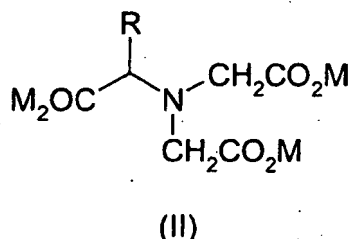
[0032] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere a) können die Monomere a₁), a₂) und a₃) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere a₃) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Überschuss Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem (1) Acrylsäure, (2) ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und (3) Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.

[0033] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere a) können auch durch polymeranaloge Reaktion, z.B. durch

Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

[0034] Als Komponente b) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen einen oder mehrere Komplexbildner, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Glycin-N,N-diessigsäurederivaten, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und deren Salzen. Bevorzugte Komplexbildner b) sind Methylglycindiessigsäure und Glutaminsäurediessigsäure, besonders bevorzugte Komplexbildner b) sind Methylglycindiessigsäure oder deren Salze.

[0035] Bevorzugte Glycin-N,N-diessigsäurederivate sind die in EP-A 0 845 456 beschriebenen. Geeignete Glycin-N,N-diessigsäurederivate sind demnach Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R C₁-C₁₂-Alkyl und

M Alkalimetall, bevorzugt Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt Natrium

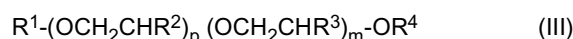
bedeuten.

[0036] R ist ein C₁₋₁₂-Alkylrest, bevorzugt ein C₁₋₆-Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. Besonders bevorzugt wird als Komponente (b) ein Alkalisalz von Methylglycindiessigsäure (MGDA) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird das Trinatriumsalz von Methylglycindiessigsäure eingesetzt.

[0037] Die Herstellung derartiger Glycin-N,N-diessigsäurederivate ist bekannt und beispielsweise in EP-A 0 845 456 und darin zitierter Literatur beschrieben.

[0038] Als Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen schwach oder niedrig schäumende nicht ionische Tenside. Diese sind im Allgemeinen in Anteilen von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% enthalten.

[0039] Geeignete nichtionische Tenside umfassen die Tenside der allgemeinen Formel (III)



worin R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 24C-Atomen ist,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1-16 C-Atomen sind, wobei R² ≠ R³ und R⁴ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, p und m unabhängig voneinander 0 bis 300 sind. Bevorzugt ist p = 1-50 und m = 0-30.

[0040] Die Tenside der Formel (III) können sowohl statistische Copolymere als auch BlockCopolymere mit einem oder mehreren Blöcken sein.

[0041] Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid, eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic® (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter nichtionischer Tenside gibt die EP-A 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

[0042] Die Formulierungen können weiterhin anionische, kationische, amphotere oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionischer Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise C₈-C₁₆-Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxymethylammoniumhalogenide oder Imidazoliumsalze mit langkettigem Alkylrest. Geeignete amphotere Tenside sind beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie C₆-C₁₈-Alkylbetainen oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetainen oder Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide.

[0043] Als Komponente d) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren enthalten.

[0044] Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoff-

bleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natriumpercarbonat.

[0045] Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

5 **[0046]** Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxisophthalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

[0047] Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

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

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

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

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

25 Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

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

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

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

45 Bevorzugte Bleichaktivatoren sind aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiaminen, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NO-SI, acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA und TMAQ.

[0048] Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

50 Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid; acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran; die aus DE-A 196 16 693 und DE-A 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol bzw. deren in EP-A 525 239 beschriebenen Mischungen; acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes, Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 sowie WO 95/17498 bekannt sind.

[0049] Die in DE-A 196 16 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 196 16 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acylactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen

konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

[0050] Bleichaktivatoren werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0051] Als Komponente e) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen weitere Builder enthalten. Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren Hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht.

[0052] Als weitere Builder können verwendet werden:

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

oxiderte Stärken, oxidierte Polysaccharide;

homo- und copolymere Polycarbonsäuren und deren Salze wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure;

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

Phosphonate wie 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(.1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Hexamethyldiamin-tetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure;

Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserunlösliche Builder wie Zeolithe und kristallinen Schichtsilikate.

[0053] Als Komponente f) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen ein oder mehrere Enzyme. Dem Reinigungsmittel können zwischen 0 und 8 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

[0054] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können darüber hinaus als Komponente g) weitere Additive enthalten wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser.

[0055] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen enthalten sein.

[0056] Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus DE-A 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus DE-A 19620267 bekannten N-Analogverbindungen, die aus DE-A 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in DE-A 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 196 13 103 und WO 95/27775 bekannt.

[0057] Zweikernigen Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

[0058] Als Bleichkatalysatoren sind bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder -salze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt

sind die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$.

[0059] Bleichkatalysatoren können in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0025 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt werden.

[0060] Als weitere Bestandteile der Reinigerformulierung können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Ammonium- und/oder Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und/oder Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und/oder Alkalisilikate, Ammonium- und/oder Alkalidisilikate, Ammonium- und/oder Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt Ammonium- und / oder Alkalicarbonate und Ammonium- und/oder Alkalidisilikate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat und β - und δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ eingesetzt werden.

[0061] Als Korrosionsinhibitoren können Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Darüber hinaus verwendet man in Reinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol und Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt werden hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut, insbesondere Glas, eingesetzt werden.

[0062] Paraffinöle und Silikonöle können optional als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Entschäumer werden generell in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt. Außerdem können Farbstoffe wie beispielsweise Patentblau, Konservierungsmittel wie beispielsweise Kathon CG, Parfüme und sonstige Duftstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungsformulierung zugesetzt werden.

[0063] Ein geeigneter Füllstoff ist beispielsweise Natriumsulfat.

[0064] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Mischpulver oder Mischgranulate zur Verwendung in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung aus

a) 10 bis 95 Gew.-% der Copolymere aus den Komponenten a1), a2) und gegebenenfalls a3) und a4), wie oben definiert,

b) 5 bis 80 Gew.-% Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycin-N,N-diessigsäurederivaten und Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und deren Salzen und gegebenenfalls

c) 0 bis 20 Gew.-% eines Polyethylenglykols, eines nichtionischen Tensids oder eines Gemisches davon.

[0065] Als Komponente c) kann ein Polyethylenglykol, besonders bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 30000 g/mol eingesetzt werden.

[0066] Das als Komponente c) eingesetzte Polyethylenglykol weist bevorzugt OH-Endgruppen und/oder C_{1-6} -Alkyl-Endgruppen auf. Besonders bevorzugt wird in der erfindungsgemäßen Mischung als Komponente c) ein Polyethylenglykol eingesetzt, welches OH- und/oder Methylendgruppen aufweist.

[0067] Bevorzugt weist das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 1000 bis 5000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 1200 bis 2000 g/mol auf.

[0068] Als geeignete Verbindungen können als Komponente c) nichtionische Tenside eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten primären Alkoholen, alkoxylierten Fettalkoholen, Alkylglykosiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Aminoxyden und Polyhydroxyfettsäureamiden.

[0069] 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 verzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohole mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus

diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf ("narrow range ethoxylates", NRE).

[0070] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate erfolgt durch Mischen der Komponenten a), b) und c) als Pulver, Erwärmen der Mischung und Einstellen der Pulvereigenschaften im anschließenden Kühl- und Formgebungsprozess.

[0071] Weiterhin ist es möglich, die Komponenten a) und b) mit der bereits aufgeschmolzenen Komponente c) zu granulieren und anschließend abzukühlen. Die anschließende Erstarrung und Formgebung erfolgt entsprechend der bekannten Verfahren der Schmelzkonfektionierung, beispielsweise durch Prillen oder auf Kühlbändern mit bei Bedarf nachgeschalteten Schritten zur Einstellung der Pulvereigenschaften, wie Mahlung und Siebung.

[0072] Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate können auch hergestellt werden durch Lösen der Komponenten a), b) und c) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann. Dabei können die Komponenten a) bis c) getrennt gelöst werden, wobei die Lösungen nachfolgend vermischt werden, oder ein Pulvergemisch der Komponenten kann in Wasser gelöst werden. Als Lösungsmittel können alle eingesetzt werden, die die Komponenten a), b) und c) lösen können, bevorzugt werden beispielsweise Alkohole und/oder Wasser, besonders bevorzugt Wasser eingesetzt.

[0073] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiel V1 bis V9

[0074] Copolymer: die Herstellung des Copolymers (Komponente a)) erfolgte gemäß Beispiel 1 der DE-A 102 25 594 wie folgt:

[0075] In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 619 g destilliertem Wasser und 2,2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 100 °C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123,3 g Acrylsäure und 368,6 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung von 18,4 g Natriumperoxodisulfat und 164,6 g destilliertem Wasser, (3) eine Mischung aus 72,0 g Wasser, 49,1 g Methacrylsäure und 166,9 g Methoxypolyethylenglykolphmethacrylat ($M_w = 1100$) und (4) 46 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

[0076] Es wurde eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25,7 Gew.-% und einem K-Wert von 27,2 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25°C) erhalten.

[0077] Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Kombinationen aus Copolymeren und Komplexbildnern wurden folgende Formulierungen eingesetzt (Tabelle 1):

Tabelle 1:

Formulierung	1	2	3	4	5	6
Inhaltsstoffe:	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Methylglycindiessigsäure, Na-Salz	22,2		13	12,4		
Glutaminsäure-N,N-diessigsäure, Na-Salz		22,2				
Ethylendiamintetraessigsäure, Na-Salz					13	22,2
Natriumcitrat • 2H ₂ O	11,1	11,1	26	24,7	26	11,1
Natriumcarbonat	35,6	35,6	7,8	7,4	7,8	35,6
Natriumhydrogencarbonat			24	22,9	24	
Natriumdisilikat (x Na ₂ O • y SiO ₂ ; x/y = 2,65; 80%ig)	5,6	5,6	5,2	4,9	5,2	5,6
Natriumpercarbonat (Na ₂ CO ₃ • 1,5 H ₂ O ₂)	11,1	11,1	10,4	9,9	10,4	11,1
Tetraacetyldiamin (TAED)	3,3	3,3	3,1	3	3,1	3,3

EP 1 924 675 B2

(fortgesetzt)

Formulierung	1	2	3	4	5	6
schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten	5,6	5,6	5,2	4,9	5,2	5,6
Copolymer	5,6	5,6	5,3	9,9	5,3	5,6

[0078] Die Prüfung erfolgte unter den nachstehenden Prüfbedingungen:

Geschirrspüler: Miele G 686 SC
 Spülgänge: 2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)
 Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Fassformglasbecher (Matador, Ruhr Kristall), Kunststoffeller (SAN-Teller Kayser); Ballastgeschirr: 6 Dessertteller schwarz
 Klarspültemperatur: 65°C
 Wasserhärte: 14 °dH (entsprechend 250 mg CaCO₃/kg) bzw. 25 °dH (entsprechend 445 mg CaCO₃/kg)

[0079] Bei einem Teil der Versuche wurden jeweils 50 g IKW-Ballastschmutz, entsprechend SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 14/98, S. 1029, zu Beginn des Versuches in die Spülmaschine gegeben.

[0080] In Tabelle 2 sind die Prüfbedingungen der Beispiele 1 bis 6 sowie der Vergleichsbeispiele V1 und V9 aufgeführt:

Tabelle 2:

Beispiel	Formulierung	Wasserhärte [°dH]	Schmutz	Polymer
1	1	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
V1	1	25	ohne	ohne
V2	6	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
2	2	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
V3	2	25	ohne	ohne
3	1	25	mit	Copolymer aus DE 102 25 594
V4	1	25	mit	ohne
V5	6	25	mit	Copolymer aus DE 102 25 594
4	1	14	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
V6	1	14	ohne	ohne
5	3	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
V7	3	25	ohne	Polyacrylsäure-Natriumsalz (Mw 8000)
V8	5	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
6	4	25	ohne	Copolymer aus DE 102 25 594
V9	4	25	ohne	Polyacrylsäure-Natriumsalz (Mw 8000)

[0081] Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht). Die Höchstnote 10 entspricht dabei belags- und tropfenfreien Oberflächen, ab Noten < 3 sind Beläge und Tropfen schon bei normaler Raumbeleuchtung erkennbar, werden also als störend wahrgenommen.

[0082] Die Ergebnisse der Spülversuche sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

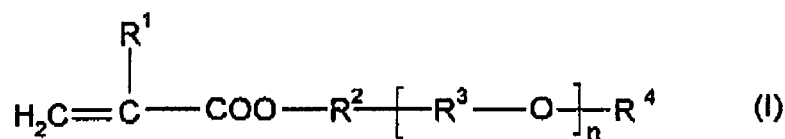
Beispiel	Bewertung (Note)		
	Messer	Gläser	Kunststoff
1	5,3	4,5	1,7
V1	1	1,25	1,7
V2	1,1	4,0	1,7
2	4,3	4,2	1,7
V3	1	1	1,7
3	5,5	4,4	1,7
V4	2,2	1,5	3,3
V5	1,8	3,2	1,7
4	6	5,8	1,7
V6	1	3,4	4,2
5	7,5	7	1,7
V7	5	5	1,7
V8	6,9	3,2	3,3
6	4,5	6,9	1,7
V9	5,1	3,7	1,7

[0083] Die Versuche zeigen, dass durch die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Kombination mit ausgewählten Komplexbildnern die Belagsbildung insbesondere auf Glas und Edelstahl deutlich vermindert werden kann.

Patentansprüche

1. Phosphatfreie Reinigungsformulierung für die maschinelle Geschirrrreinigung enthaltend als Komponenten:

- a) 1 bis 20 Gew.-% Copolymere aus
 - a1) 50 bis 93 Mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
 - a2) 5 bis 30 Mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure und
 - a3) 2 bis 20 Mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel (I)



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R¹ Wasserstoff oder Methyl
- R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl
- R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄- Alkylreste
- R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl
- n 3 bis 50,

wobei die Monomere a1) bis a3) statistisch oder blockweise einpolymerisiert sind,
 b) 1 bis 50 Gew.-% Komplexbildner, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycin-N,N-diessigsäurederi-

vaten und Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und deren Salze,
 c) 1 bis 15 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,
 d) 0 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,
 e) 0 bis 60 Gew.-% weitere Builder,
 f) 0 bis 8 Gew.-% Enzyme,
 g) 0 bis 50 Gew.-% ein oder mehrere weitere Zusatzstoffe wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser, wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

2. Phosphatfreie Reinigungsformulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner b) Methylglycindiessigsäure und/oder deren Salze ist.

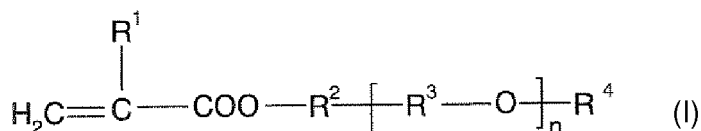
3. Mischpulver oder Mischgranulate zur Verwendung in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung aus

a) 10 bis 96 Gew.-% der Copolymere nach Anspruch 1 aus den Komponenten a1), a2) und a3),
 b) 5 bis 80 Gew.-% Komplexbildnern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glycin-N,N-diessigsäurederivate und Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und deren Salzen,
 c) 0 bis 20 Gew.-% eines Polyethylenglykols, eines nichtionischen Tensids oder eines Gemisches davon.

Claims

1. A phosphate-free detergent formulation for machine dishwashing comprising, as components:

a) from 1 to 20% by weight of copolymers of
 a1) from 50 to 93 mol% of acrylic acid and/or of a water-soluble salt of acrylic acid,
 a2) from 5 to 30 mol% of methacrylic acid and/or of a water-soluble salt of methacrylic acid
 and
 a3) from 2 to 20 mol% of at least one nonionic monomer of the formula (I)



in which the variables are each defined as follows:

R¹ is hydrogen or methyl
 R² is a chemical bond or unbranched or branched C₁-C₆-alkylene R³ are identical or different, unbranched or branched C₂-C₄-alkylene radicals
 R⁴ is unbranched or branched C₁-C₆-alkyl
 n is from 3 to 50,

where monomers a1) to a3) are copolymerized in a random or block-like manner,
 b) from 1 to 50% by weight of complexing agents selected from the group consisting of glycine-N,N-diacetic acid derivatives and glutamic acid N,N-diacetic acid, and salts thereof,
 c) from 1 to 15% by weight of low-foaming nonionic surfactants,
 d) from 0 to 30% by weight of bleaches and optionally bleach activators,
 e) from 0 to 60% by weight of further builders,
 f) from 0 to 8% by weight of enzymes,
 g) from 0 to 50% by weight of one or more further additives such as anionic or zwitterionic surfactants, bleach catalysts, alkali carriers, corrosion inhibitors, defoamers, dyes, fragrances, fillers, organic solvents and water,

the sum of components a) to g) adding up to 100% by weight.

2. The phosphate-free detergent formulation according to claim 1, wherein the complexing agent b) is methylglycine-diacetic acid and/or salts thereof.

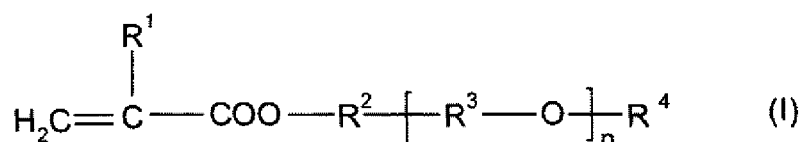
3. A mixed powder or mixed granule for use in detergent formulations for machine dishwashing, composed of

- a) from 10 to 95% by weight of the copolymers according to claim 1 composed of components a1), a2) and, a3),
- b) from 5 to 80% by weight of complexing agents selected from the group consisting of glycine-N,N-diacetic acid derivatives and glutamic acid N,N-diacetic acid and salts thereof,
- c) from 0 to 20% by weight of a polyethylene glycol, of a nonionic surfactant

Revendications

1. Formulation de lavage sans phosphates pour le lavage de la vaisselle en machine, contenant en tant que composants :

- a) 1 à 20 % en poids de copolymères de
 - a1) 50 à 93 % en moles de l'acide acrylique et/ou d'un des sels de l'acide acrylique qui sont solubles dans l'eau,
 - a2) 5 à 30 % en moles de l'acide méthacrylique et/ou d'un des sels de l'acide méthacrylique qui sont solubles dans l'eau
- et
- a3) 2 à 20 % en moles d'au moins un monomère non ionique de formule (I)



dans laquelle les variables ont la signification suivante :

- R¹ hydrogène ou méthyle ;
- R² une liaison chimique ou alkylène en C₁-C₆ ramifié ou non;
- R³ radicaux alkylène en C₂-C₄ identiques ou différents, ramifiés ou non;
- R⁴ alkyle en C₁-C₆ ramifié ou non ;
- n 3 à 50,

- les monomères a1) à a3) étant incorporés par polymérisation de manière statique ou en blocs,
- b) 1 à 50 % en poids d'agents complexants, choisis dans le groupe constitué des dérivés de l'acide glycine-N,N-diacétique et l'acide glutamique-N,N-diacétique, et leurs sels,
- c) 1 à 15 % en poids de tensioactifs non ioniques faiblement moussants,
- d) 0 à 30 % en poids d'agents blanchissants et éventuellement d'activateurs de blanchiment,
- e) 0 à 60 % en poids d'adjuvants supplémentaires,
- f) 0 à 8 % en poids d'enzymes,
- g) 0 à 50 % en poids d'un ou de plusieurs additifs supplémentaires tels que des tensioactifs anioniques ou zwitterioniques, des catalyseurs de blanchiment, des porteurs d'alcalis, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimousses, des colorants, des parfums, des charges, des solvants organiques et de l'eau,

la somme des composants a) à g) représentant 100 % en poids.

2. Formulation de lavage sans phosphates selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'agent complexant b) est l'acide méthylglycine-diacétique et/ou ses sels.

3. Poudres mixtes ou granulats mixtes pour une utilisation dans des formulations de lavage pour le lavage de la vaisselle en machine, à base de

EP 1 924 675 B2

- a) 10 à 95 % en poids des copolymères selon la revendication 1 contenant les composants a1), a2) et a3),
- b) 5 à 80 % en poids d'agents complexants, choisis dans le groupe constitué des dérivés de l'acide glycine-N,N-diacétique et l'acide glutamique-N,N-diacétique et leurs sels,
- c) 0 à 20 % en poids d'un polyéthylène glycol, d'un tensioactif non ionique ou d'un de leurs mélanges.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10225594 A1 [0006]
- DE 10233834 A1 [0007]
- WO 2005042684 A [0008]
- EP 778340 A [0009]
- US 6172036 A [0010]
- EP 0845456 A [0035] [0037]
- EP 851023 A [0041] [0042]
- DE 19819187 A [0041] [0042]
- US 5422028 A [0047]
- US 5294362 A [0047]
- US 5292447 A [0047]
- US 5039447 A [0047]
- DE 19616693 A [0048]
- DE 19616767 A [0048]
- EP 525239 A [0048]
- WO 9427970 A [0048]
- WO 9428102 A [0048]
- WO 9428103 A [0048]
- WO 9500626 A [0048]
- WO 9514759 A [0048]
- WO 9517498 A [0048]
- DE 19616769 A [0049]
- DE 19616770 A [0049]
- WO 9514075 A [0049]
- DE 4443177 A [0049]
- EP 446982 A [0055]
- EP 453003 A [0055]
- DE 19529905 A [0056]
- DE 19620267 A [0056]
- DE 19536082 A [0056]
- DE 19605688 A [0056]
- DE 19620411 A [0056]
- DE 4416438 A [0056]
- EP 272030 A [0056]
- EP 693550 A [0056]
- EP 392592 A [0056]
- EP 443651 A [0056]
- EP 458397 A [0056]
- EP 458398 A [0056]
- EP 549271 A [0056]
- EP 549272 A [0056]
- EP 544490 A [0056]
- EP 544519 A [0056]
- DE 19613103 A [0056]
- WO 9527775 A [0056]
- DE 10225594 [0080]