



(11) **EP 2 185 674 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
24.02.2021 Patentblatt 2021/08

(51) Int Cl.:
C11D 1/22 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
21.11.2012 Patentblatt 2012/47

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/061467

(21) Anmeldenummer: **08803450.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/033972 (19.03.2009 Gazette 2009/12)

(22) Anmeldetag: **01.09.2008**

(54) **REINIGUNGSMITTEL**
DETERGENTS
DÉTERGENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

- **KESSLER, Arnd**
40789 Monheim am Rhein (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **10.09.2007 DE 102007042860**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2006/018107 WO-A-2006/029806
WO-A-2008/095560 DE-A1- 4 415 804
DE-A1- 10 116 020 DE-A1- 10 133 137
DE-A1-102007 006 630 US-A- 5 279 756
US-A1- 2004 127 377 US-A1- 2004 167 048
US-A1- 2007 082 836 US-B2- 6 921 744

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.05.2010 Patentblatt 2010/20

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
• **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)

- **Research Disclosure 480045, April 2004**
- **Acusol 587, Mai 2004**

EP 2 185 674 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die eine Kombination aus spezifischen nichtionischen Tensiden und anionischen Polymeren enthalten.

[0002] Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tabletten, zunehmend jedoch auch in flüssiger Form angeboten.

[0003] Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungsleistung dieser Mittel, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungsleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird. Hierzu wurden den Reinigungsmitteln vorzugsweise neue Inhaltsstoffe, beispielsweise wirksamere Tenside, Polymere oder Bleichmittel zugesetzt. Da neue Inhaltsstoffe jedoch nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen und die pro Reinigungsgang eingesetzte Menge der Inhaltsstoffe aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen nicht in beliebigem Maße erhöht werden kann, sind diesem Lösungsansatz natürliche Grenzen gesetzt.

[0004] Neben dem Reinigungs- und Klarspülvermögen ist die Trocknungsleistung ein weiteres wesentliches Merkmal maschineller Geschirrspülmittel. Da die Trocknung des Geschirrs im Wesentlichen durch die Eigenwärme des Geschirrs nach Beendigung des maschinellen Reinigungsverfahrens bewirkt wird, zeichnen sich Hochtemperatur-Reinigungsverfahren gegenüber Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren in der Regel durch eine verbesserte Trocknung aus. Hochtemperatur-Reinigungsverfahren sind jedoch notwendigerweise durch einen erhöhten Energieaufwand und folglich durch erhöhte Kosten für Mensch und Umwelt gekennzeichnet.

[0005] Während also Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren aufgrund ihrer wirtschaftlichen und ökologischen Vorteile zunehmend in den Mittelpunkt des Verbraucherinteresses geraten und die Hersteller der Geschirrspülmaschinen diesem Kundenwunsch durch entsprechende Reinigungsprogrammen zunehmend Rechnung tragen, besteht für die Hersteller maschineller Geschirrspülmittel die Notwendigkeit, Reinigungsmittel bereitzustellen, die auch unter diesen geänderten Rahmenbedingungen, vorzugsweise im gesamten Bereich der im Markt vertretenen Rahmenbedingungen (i.e. Reinigungsprogrammen) eine bewährtes, wenn möglich verbessertes Leistungsprofil aufweisen.

[0006] DE 101 331 37 offenbart flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, die endgruppen verschlossenen Poly (oxyalkylierten) Notensile enthalten können.

[0007] Vor diesem technischen Hintergrund bestand die Aufgabe dieser Anmeldung darin, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, welches auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch eine gute Reinigungs- und Klarspüleistung sowie eine verbesserte Trocknung des gereinigten Geschirrs aufweist.

[0008] Diese Aufgabe wurde durch ein maschinelles Geschirrspülmittel mit einer spezifischen Kombination aus nichtionischen Tensiden und anionischen Polymeren gelöst.

[0009] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel

$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

c) anionisches Copolymer, umfassend

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 3:1 beträgt, wobei das Geschirrspülmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, Phosphonat in Mengen von 2,0 bis 5 Gew.-% enthält.

[0010] Als ersten wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoffe. Der Gewichtsanteil der Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, organische Cobuilder und Silikate.

[0011] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0012] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0013] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder 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. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0014] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich neben den Phophaten als die, in Kombination mit Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, und den Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspülleistung und insbesondere Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

[0015] Als Gerüststoffe sind weiterhin 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.

[0016] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0017] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0018] Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0019] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate 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, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

[0020] Neben den Citraten haben sich die Phosphate als die in Bezug auf die Reinigungsleistung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen. 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.

[0021] 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. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0022] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0023] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0024] 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 vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwaschei-

genschaften aufweisen.

[0025] In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel die vorgenannten Gerüststoffe sowohl in Form einzelner Substanzen als auch in Form von Substanzgemischen aus zwei, drei, vier oder mehr Gerüststoffen enthalten.

[0026] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt.

[0027] Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

[0028] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden: (nicht erfindungsgemäß):

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	--	--
Citrat	--***	--	5 bis 30	5 bis 20
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	--	--
Citrat	--***	--	5 bis 30	5 bis 20
Natriumcarbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20	0,1 bis 20
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. ** anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) *** "-" bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil				

[0029] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$. Der Zusatz von Tensiden

hat sich insbesondere in Bezug auf die Klarspüleistung und die Trocknung als vorteilhaft erwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

[0030] Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{2-40} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A , A' , A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ steht; und w , x , y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x , y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0031] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, zum Beispiel die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxyecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0032] Bevorzugt werden weiterhin Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 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 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0033] Erfindungsgemäß werden weiterhin auch Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ bevorzugt, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten $[CH_2CH(CH_3)O]$ und $[CH_2CH_2O]$ randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

[0034] Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside b) zählen auch Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0035] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Klarspüleistung und Trocknung deutlich verbessert werden.

[0036] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0037] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten oder andere allgemeine Formeln beschrieben werden können.

[0038] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside b), die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) b) 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, ist/sind besonders bevorzugt.

[0039] Ein dritter kennzeichnender Bestandteil erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel sind die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere c), die neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens eine ungesättigte Carbonsäure umfassen. Die Copolymere c) können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten das Polymer c) in Mengen von 0,2 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0040] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 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.

[0041] Besonders bevorzugt wird demnach ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

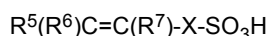
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOH, 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

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

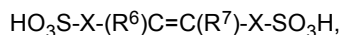
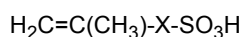
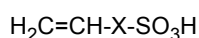
[0042] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0043] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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 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)-.

[0044] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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)-.

[0045] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0046] 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. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0047] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt 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 ii) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0048] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere 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.

[0049] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird demnach weiterhin ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

- i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOH, 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;
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) der Formel R⁵(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, 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 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)-.

[0050] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden (nicht erfindungsgemäß):

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Natriumcarbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Anionisches Copolymer*	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R ¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R ² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. ** anionisches Copolymer, umfassend				

i) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, 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;

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, 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 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)-.

[0051] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassend die Copolymere c) neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0052] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer c) ein Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
- iii) weitere(s) nichtionogene(s) Monomer(e)

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0053] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0054] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung sind daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen

Wert von mindestens 15 steht.

c) 0,1 bis 20 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend

i) ungesättigte Carbonsäure(n)

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

iii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

[0055] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)-acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0056] In Bezug auf die Klarspüleistung und die Trocknung des Geschirrs hat sich insbesondere bei Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren ein Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) von weniger als 2,8:1 als vorteilhaft erwiesen. Das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) bezeichnet dabei das Verhältnis der Gewichtsanteile c) und b) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels zueinander. Bei einem Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) zu b) von weniger als 3:1 sollte demnach der Gewichtsanteil des Tensids b) wenigstens einem Drittel des Gewichtsanteils des anionischen Polymers c) betragen. Bei einem Gewichtsanteil des anionischen Polymers von 9 Gew.-% am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt der Gewichtsanteil des Tensids also mindestens 3 Gew.-% am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0057] Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 2,8:1, vorzugsweise weniger als 2,5:1, besonders bevorzugt weniger als 2,2:1 und insbesondere zwischen 2,2:1 und 1:10 beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0058] Als weiteren Bestandteil können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Phosphonat(e) enthalten. Der Gewichtsanteil des Phosphonats beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 9 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,0 bis 5 Gew.-%.

[0059] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere 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 Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Bevorzugt wird aus der Gruppe der Phosphonate HEDP verwendet.

[0060] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

[0061] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0062] Maschinelle Geschirrspülmittel, die als Phosphonat 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) enthalten, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

[0063] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 17 [Gew.-%]	Rezeptur 18 [Gew.-%]	Rezeptur 19 [Gew.-%]	Rezeptur 20 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Phosphonat	0,5 bis 10	1 bis 9	1,5 bis 7	2,0 bis 5
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
Inhaltsstoff	Rezeptur 21 [Gew.-%]	Rezeptur 22 [Gew.-%]	Rezeptur 23 [Gew.-%]	Rezeptur 24 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Natriumcarbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Phosphonat	0,5 bis 10	1 bis 9	1,5 bis 7	2,0 bis 5
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R ¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R ² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. ** anionisches Copolymer, umfassend				

i) ungesättigte Carbonsäure(n)

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

[0064] Zur Steigerung der Reinigungsleistung können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel auch Enzyme enthalten. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0065] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0066] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0067] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Amino-säureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die

Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0068] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden.

Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0069] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen

zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Ansammlungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0070] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0071] Bevorzugt werden insbesondere solche maschinellen Geschirrspülverfahren, bei denen das maschinelle Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthält.

[0072] Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0073] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0074] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0075] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0076] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden (nicht erfindungsgemäß):

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
Inhaltsstoff	Rezeptur 29 [Gew.-%]	Rezeptur 30 [Gew.-%]	Rezeptur 31 [Gew.-%]	Rezeptur 32 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	5 bis 50	5 bis 35	5 bis 55	5 bis 35
Natriumcarbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 35	2 bis 35
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Anionisches Copolymer **	0,1 bis 20	0,2 bis 18	0,5 bis 15	1 bis 12
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. ** anionisches Copolymer, umfassend				

i) ungesättigte Carbonsäure(n)

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

[0077] Glaskorrosionsinhibitoren sind weitere bevorzugte Inhaltsstoffe erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel. Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

[0078] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0079] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer anorganischen oder organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0080] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0081] Als weiteren wesentlichen Bestandteil können erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure

Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

[0082] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% eines Sauerstoffbleichmittels, vorzugsweise 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

[0083] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0084] Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0085] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt 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.

[0086] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0087] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0088] Die erfindungsgemäß eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel können in fester oder flüssiger Form konfektioniert aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0089] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen, vorzugsweise auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln, können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0090] Erfindungsgemäß bevorzugt werden wässrige maschinelle Geschirrspülmittel. Der Wassergehalt dieser wässrigen maschinellen Geschirrspülmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt zwischen 10 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 60 Gew.-%.

[0091] Da eine erhöhte Alkalität des maschinellen Geschirrspülmittels einerseits zwar der Reinigungsleistung dieses Mittels zuträglich ist, andererseits jedoch die korrodierende und reizende Wirkung dieses Mittels erhöht, sind bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel einen pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, vorzugsweise zwischen 9 und 11,5, bevorzugt zwischen 9,5 und 11,5 aufweist. Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, die in Form einer flüssigen, wässrigen niederalkalischen Zubereitung mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, vorzugsweise zwischen 9 und 11,5, bevorzugt zwischen 9,5 und 11,5 vorliegen.

[0092] Die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel lässt sich durch den Zusatz organischer Lösungsmittel verbessern. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher maschinelle Geschirrspülmittel, die neben den übrigen angeführten Inhaltsstoffen weiterhin mindestens ein organisches Lösungsmittel

enthalten. Bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, organisches Lösungsmittel in Mengen von 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-% enthält.

[0093] Diese organischen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Dirole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische 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.

[0094] Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, 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, insbesondere 1,2 Propandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0095] Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine.

[0096] Als organische Amine werden insbesondere die primären und die sekundären Alkylamine, die Alkylenamine sowie Mischungen dieser organischen Amine bevorzugt. Zur Gruppe der bevorzugten primären Alkylamine zählen Monomethylamin, Monoethylamin, Monopropylamin, Monobutylamin, Monopentylamin und Cyclohexylamin. Zur Gruppe der bevorzugten sekundären Alkylamine zählt insbesondere Dimethylamin.

[0097] Bevorzugte Alkanolamine sind insbesondere die primären, sekundären und tertiären Alkanolamine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte primäre Alkanolamine sind Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA), Monoisopropanolamin, Diethylethanolamin (2-(Diethylamino)-ethanol). Besonders bevorzugte sekundäre Alkanolamine sind Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol, DEA, Bis(2-hydroxyethyl)amin), N-Methyl-Diethanolamin, N-Ethyl-Diethanolamin. Diisopropanolamin und Morpholin. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Triisopropanolamin.

[0098] Der Gewichtsanteil des Alkanolamins am Gesamtgewicht erfindungsgemäß bevorzugter maschineller Geschirrspülmittel beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%

[0099] Um die gewünschte Viskosität des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zu erreichen, werden diesen Mitteln vorzugsweise Verdickungsmittel zugesetzt.

[0100] Eine große Gruppe besonders bevorzugter Verdickungsmitteln sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane. Verdickungsmittel aus diesen Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-810, 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), Dicyrlan®-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) angeboten.

[0101] Beispiele für weitere Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren.

[0102] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel das Verdickungsmittel in Mengen zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 6 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten.

[0103] Die Gießfähigkeit und Absetzstabilität der erfindungsgemäß bevorzugten flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel kann neben den Verdickern weiterhin auch durch das Verhältnis der Kalium- und Natrium-Ionen in diesem Mitteln beeinflusst werden. Als vorteilhaft haben sich erfindungsgemäß bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel erwiesen, die ein Verhältnis von Kalium zu Natrium-Ionen oberhalb 1:1, vorzugsweise oberhalb 2:1, besonders bevorzugt oberhalb 4:1 und insbesondere oberhalb 8:1 aufweisen.

[0104] Die Konfektionierung und Verpackung erfindungsgemäß bevorzugter flüssiger Mittel erfolgt unter Einsatz der dem Fachmann bekannten wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Verpackungsmittel. Bei den Verpackungsmitteln kann es sich um Ein-, Zwei- oder Mehrkammerbehälter handeln.

[0105] Besonders bevorzugt werden wasserunlösliche ein Zwei- oder Mehrkammerbehälter. Solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen typischerweise ein Gesamtvolumen zwischen 100 und 5000 ml, vorzugsweise zwischen 200 und 2000 ml auf. Das Volumen der einzelnen Kammern beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 2000 ml, bevorzugt zwischen 100 und 1000 ml. Bevorzugte Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen eine Flaschenform auf. Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen in diesen Verpackungsmitteln vorzugsweise in Form voneinander getrennter Teilrezepturen vor. Diese Teilrezepturen bilden keine gemeinsame Phasengrenze aus, sondern befinden sich vielmehr in voneinander getrennten Bereichen des Verpackungsmittels und weisen voneinander abweichende Zusammensetzungen auf.

[0106] Zur Dosierung der bevorzugten flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel verfügt der Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorzugsweise über mindestens einen Ausguß, der beispielsweise in Form eines gemeinsamen Ausgusses für alle in der Flasche enthaltenen Mittel ausgestaltet sein kann. Bevorzugt werden jedoch solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter, bei denen jede der Aufnahmekammern des Behälters über einen eigenen Ausguß verfügt. Durch eine solche Ausgestaltung wird beispielsweise eine Kontamination einzelner Kammern durch Inhaltsstoffe aus einer anderen Kammer vermieden.

[0107] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein flüssiges, niederalkalisches maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

- c) anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e).

dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel in einem Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorliegt, dessen einzelne Kammern mit Teilrezepturen des maschinellen Geschirrspülmittels befüllt sind.

[0108] Die zuvor angeführten Gewichtsangaben der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe und die Angaben zu dem pH-Wert beziehen sich selbstverständlich auf das durch Kombination aller Teilrezepturen erhaltene maschinelle Geschirrspülmittel. In der zuvor beschriebenen Verpackung mittels eines Zwei- oder Mehrkammerbehälters, können also einzelne, in den Kammern enthaltene Teilrezepturen von den, das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel kennzeichnenden Merkmalen abweichen, sofern nur die Kombination aller Teilrezepturen ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel mit den oben genannten kennzeichnenden und gegebenenfalls bevorzugten Merkmalen aufweist.

[0109] Beispielsweise können einzelne Teilrezepturen frei von Phosphonat oder anionischem Copolymer sein, sofern die Kombination aller Teilrezepturen ein maschinelles Geschirrspülmittel ergibt, welches nichtionisches Tensid b) und anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Carbonsäure(n) und ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e) enthält.

[0110] Auch die weiter oben aufgeführten Angaben zum pH-Wert der erfindungsgemäß bevorzugten niederalkalischen Geschirrspülmittel betreffen den pH-Wert der Gesamtzusammensetzung und nicht den pH-Wert etwaiger Teilrezepturen. Es können also einzelne Teilrezepturen pH-Werte (20°C) unterhalb 8 oder oberhalb 12 aufweisen, sofern die Kombination der Teilrezepturen ein maschinelles Geschirrspülmittel ergibt, welches einen pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12 aufweist.

[0111] Bei der Konfektionierung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel in Zwei- oder Mehrkammerbehälter hat es sich als für die Stabilität etwaiger in diesen Mitteln enthaltener Enzyme als vorteilhaft erwiesen, diese Enzyme gemeinsam mit einem nichtionischen Tensid in einer der Kammern des Behälters zu konfektionieren. Durch die gemeinsame Konfektionierung von Enzym und Tensid konnte die Reinigungsleistung dieser Mittel verbessert werden.

[0112] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden (nicht erfindungsgemäß):

EP 2 185 674 B2

	Maschinelles Geschirrspülmittel 1		Maschinelles Geschirrspülmittel 2	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	--
AnionischesCopolymer **	0 bis 10	0,2 bis 18	--	1 bis 12
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
	Maschinelles Geschirrspülmittel 3		Maschinelles Geschirrspülmittel 4	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
Nichtionisches Tensid *	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	--
AnionischesCopolymer **	0 bis 10	0,2 bis 18	--	1 bis 12
Enzym-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
	Maschinelles Geschirrspülmittel 5		Maschinelles Geschirrspülmittel 6	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Carbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
HEDP	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	--
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	--	1 bis 12
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Alkanolamin	-	0,2 bis 8	--	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

55

(fortgesetzt)

	Maschinelles Geschirrspülmittel 7		Maschinelles Geschirrspülmittel 8	
Inhaltsstoff	Teilrezeptur 1 [Gew.-%]	Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	Teilrezeptur 1 Teilrezeptur 2 [Gew.-%]	
Kaliumtripolyphosphat	3 bis 40	3 bis 30	3 bis 30	2 bis 15
Natriumcarbonat	0 bis 10	3 bis 20	--	4 bis 15
HEDP	0 bis 4	2 bis 6	0 bis 4	2 bis 6
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 15	0 bis 4	0,5 bis 8	--
Anionisches Copolymer*	0 bis 10	0,2 bis 18	--	1 bis 12
Protease-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Amylase-Zubereitung	0,1 bis 12	--	0,5 bis 8	--
Alkanolamin	--	0,2 bis 8	--	1 bis 5
Wasser	10 bis 80	20 bis 70	30 bis 70	30 bis 70
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
* nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R ¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R ² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. ** anionisches Copolymer, umfassend				

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

[0113] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

- a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
- b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

[0114] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass diese Verfahren bei Temperaturen bis maximal 55°C, vorzugsweise bis maximal 50°C durchgeführt werden.

[0115] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Reinigungsleistung an bleibbaren Anschmutzungen aus. Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele

[0116] Es wurden die Trocknungs-, Belags- und die Reinigungsleistung eines maschinellen Geschirrspülverfahrens in Abhängigkeit von Art der Dosierung des eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittels bestimmt.

[0117] Hierzu wurde Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele 1730; Programm 55° Normal 3in1 Extra Trocknung) mit 33 ml (16,5 ml V1/V2 bzw. je 16,5 ml E1/E2) eines maschinellen Geschirrspülmittels bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült. Die Dosierung der Geschirrspülmittel erfolgte im Hauptspülgang des Geschirrspülverfahrens.

[0118] Die Zusammensetzung der eingesetzten Geschirrspülmittel V und E kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

	Reinigungsmittel V (Mischung aus 50 Gew.-% V1 und 50 Gew.-% V2)		Reinigungsmittel E (Mischung aus 50 Gew.-% E1 und 50 Gew.-% E2)	
Rohstoff	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]	E2 [Gew.-%]
KTTP	17,5	10,0	17,5	10,0
Nichtionisches Tensid ¹	--	--	4,0	--
Nichtionisches Tensid ²	4,0	--	--	--
Protease	2,0	--	2,0	--
Amylase	1,0	--	1,0	--
Phosphonat	3,0	5,0	3,0	5,0
Verdicker	4,0	--	4,0	--
Org. Lösungsmittel	3,0	3,0	3,0	3,0
Anionisches Polymer	--	8,6	--	8,6
Soda	--	7,0	--	7,0
Wasser, Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

¹ Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$
² Polyalkoxylierter Fettalkohol

[0119] Bezüglich der Reinigungsleistung (bestimmt nach IKW) wurden zwischen den beiden Verfahrensvarianten keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Der Trocknungsindex wurde nach EN-Norm bestimmt (Maximalwert bei bester Trocknung 1,0). Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	V1	E1
Trocknungsindex	0,40	0,60
Belagsbildung	Beläge	Keine Beläge

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend:

- 10 bis 60 Gew.-% Gerüststoff
- nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.
- anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 3:1 beträgt, wobei das Geschirrspülmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Phosphonat in Mengen von 2.0 bis 5 Gew.-% enthält.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der Bestandteile c) und b) weniger als 2,8:1, vorzugsweise weniger als 2,5:1, besonders bevorzugt weniger als 2,2:1, insbesondere zwischen 2,2:1 und 1:10 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2,2:1 und 1:5 beträgt.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid b) ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 120 steht

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid b) ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 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 4 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel als nichtionisches Tensid b) ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten $[CH_2CH(CH_3)O]$ und $[CH_2CH_2O]$ randomisiert. d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-% enthält

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer c) ein Copolymer, umfassend

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

enthält

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,2 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 12 Gew.-% des anionischen Polymers c) enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzym in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form einer flüssigen, wässrigen niederalkalischen Zubereitung mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12 vorliegt

11. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.
13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses Verfahren bei Temperaturen bis maximal 55°C, vorzugsweise bis maximal 50°C durchgeführt wird.
14. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

Claims

1. An automatic dishwashing detergent containing:

a) 10 to 60 wt.% builder,

b) nonionic surfactant of the general formula

$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in which R^1 represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms or mixtures thereof, R^2 represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms or mixtures thereof, x and z represent values between 0 and 40, and y represents a value of at least 15,

c) anionic copolymer comprising

i) unsaturated carboxylic acids

ii) sulfonic acid group-containing monomers,

characterized in that the weight ratio of components c) and b) is less than 3:1, the dishwashing detergent containing, based on the total weight of the automatic dishwashing detergent, phosphonate in amounts of 2.0 to 5 wt.%.

2. The automatic dishwashing detergent according to claim 1, **characterized in that** the weight ratio of components c) and b) is less than 2.8:1, preferably less than 2.5:1, particularly preferably less than 2.2:1, in particular between 2.2:1 and 1:10 and very particularly preferably between 2.2:1 and 1:5.

3. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the automatic dishwashing detergent contains, as nonionic surfactant b), a surfactant of the general formula $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in which R^1 represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms or mixtures thereof, R^2 represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms or mixtures thereof, and y represents a value between 15 and 120.

4. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the automatic dishwashing detergent contains, as nonionic surfactant b), a surfactant of the general formula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in which R^1 represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms or mixtures thereof, R^2 represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms or mixtures thereof, x represents values between 0.5 and 4, and y represents a value of at least 15.

5. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the automatic dishwashing detergent contains, as nonionic surfactant b), a surfactant of the general formula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in which R^1 represents a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having 4 to 22 carbon atoms or mixtures thereof, R^2 represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms or mixtures thereof, x represents a value between 1 and 40, and y represents a value between 15 and 40, the alkylene units $[CH_2CH(CH_3)O]$ and $[CH_2CH_2O]$ being randomized, i.e. in the form of a statistical random distribution.

6. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims,
characterized in that the dishwashing detergent contains, based on its total weight, nonionic surfactant in amounts of 0.1 to 15 wt.%, preferably 0.2 to 10 wt.%, particularly preferably 0.5 to 8 wt.% and in particular 1.0 to 6 wt.%.
7. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims,
characterized in that the automatic dishwashing detergent contains, as anionic polymer c), a copolymer comprising
 - i) unsaturated carboxylic acids,
 - ii) sulfonic acid group-containing monomers,
 - iii) other non-ionogenic monomers.
8. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims,
characterized in that the automatic dishwashing detergent contains, based on its total weight, 0.2 to 18 wt.%, preferably 0.5 to 15 wt.% and in particular 1.0 to 12 wt.%, of anionic polymer c).
9. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims,
characterized in that it contains, based on its total weight, enzyme in amounts of 0.1 to 12 wt.%, preferably 0.2 to 10 wt.% and in particular 0.5 to 8 wt.%.
10. The automatic dishwashing detergent according to one of the preceding claims,
characterized in that it is in the form of a liquid, aqueous, low-alkaline preparation having a pH (20 °C) between 8 and 12.
11. A method for cleaning dishes in a dishwasher using an automatic dishwashing detergent according to one of claims 1 to 10.
12. The method according to claim 11, **characterized in that**, in the course of the cleaning process, no additional water softener and no additional rinse aid is dispensed into the interior of the dishwasher.
13. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** this method is carried out at temperatures up to a maximum of 55 °C, preferably up to a maximum of 50 °C.
14. The use of an automatic dishwashing detergent according to one of claims 1 to 10 for improving drying in automatic dishwashing.

Revendications

1. Détergent pour lave-vaisselle automatique contenant :

- a) 10 à 60 % en poids d'un adjuvant
- b) un tensioactif non ionique de formule générale
 $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone ou leurs mélanges, R^2 représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ou leurs mélanges, et x et z représentent des valeurs comprises entre 0 et 40 et y représente une valeur d'au moins 15
- c) un copolymère anionique comprenant

- i) des acides carboxyliques insaturés
- ii) des monomères contenant des groupes d'acide sulfonique,

caractérisé en ce que le rapport pondéral des constituants c) et b) est inférieur à 3:1, le détergent pour lave-vaisselle contenant, par rapport au poids total du détergent pour lave-vaisselle automatique, du phosphonate en des quantités de 2.0 à 5 % en poids.

2. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral des constituants c) et b) est inférieur à 2,8:1, de préférence inférieur à 2,5:1, de manière particulièrement préférée inférieur à 2,2:1, en particulier compris entre 2,2:1 et 1:10 et de manière tout particulièrement préférée compris

entre 2,2:1 et 1:5.

3. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle automatique contient, en tant que tensioactif non ionique b), un tensioactif de formule générale $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone ou leurs mélanges, R^2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ou leurs mélanges, et y représente une valeur comprise entre 15 et 120.
4. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle automatique contient, en tant que tensioactif non ionique b), un tensioactif de formule générale $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone ou leurs mélanges, R^2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ou leurs mélanges, et x représente des valeurs comprises entre 0,5 et 4 et y représente une valeur d'au moins 15.
5. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle automatique contient, en tant que tensioactif non ionique b), un tensioactif de formule générale $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié comportant 4 à 22 atomes de carbone ou leurs mélanges, R^2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ou leurs mélanges et x représente une valeur comprise entre 1 et 40 et y représente une valeur comprise entre 15 et 40, les motifs alkylène $[CH_2CH(CH_3)O]$ et $[CH_2CH_2O]$ étant présents de façon randomisée, c'est-à-dire sous la forme d'une distribution statistique aléatoire.
6. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle contient, par rapport à son poids total, un tensioactif non ionique en des quantités de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,5 à 8 % en poids et en particulier de 1,0 à 6 % en poids.
7. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle automatique contient, en tant que polymère anionique c), un copolymère comprenant
 - i) des acides carboxyliques insaturés
 - ii) des monomères contenant des groupes d'acide sulfonique
 - iii) d'autres monomères non ionogènes.
8. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle automatique contient, par rapport à son poids total, de 0,2 à 18 % en poids, de préférence de 0,5 à 15 % en poids et en particulier de 1,0 à 12 % en poids du polymère anionique c).
9. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient, par rapport à son poids total, une enzyme en des quantités de 0,1 à 12 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids et en particulier de 0,5 à 8 % en poids.
10. Détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** se présente sous la forme d'une préparation liquide, aqueuse, faiblement alcaline, avec un pH (à 20 °C) d'une valeur comprise entre 8 et 12.
11. Procédé de nettoyage de vaisselle dans un lave-vaisselle au moyen d'un détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications 1 à 10.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'aucun** adoucisseur d'eau supplémentaire ni agent de rinçage supplémentaire ne sont ajoutés dans l'espace intérieur du lave-vaisselle pendant le procédé de nettoyage.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ce procédé est mis en oeuvre à des

températures allant jusqu'à 55 °C au maximum, de préférence jusqu'à 50 °C au maximum.

- 14.** Utilisation d'un détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications 1 à 10 pour améliorer le séchage lors du lavage automatique de vaisselle.

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 10133137 [0006]