

(19)



(11)

EP 2 201 090 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
31.08.2011 Patentblatt 2011/35

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

(21) Anmeldenummer: **08839722.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/063646

(22) Anmeldetag: **10.10.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/050123 (23.04.2009 Gazette 2009/17)

(54) **GESCHIRREINIGUNGSFORMULIERUNGEN ENTHALTEND EIN GEMISCH AUS HYDROPHOB
MODIFIZIERTEN POLYCARBOXYLATEN UND HYDROPHIL MODIFIZIERTEN
POLYCARBOXYLATEN**

DISHWASHING FORMULATION COMPRISING A MIXTURE OF HYDROPHOBICALLY MODIFIED
POLYCARBOXYLATES AND HYDROPHILICALLY MODIFIED POLYCARBOXYLATES

FORMULATIONS DE DÉTERGENTS POUR LA VAISSELLE, CONTENANT UN MÉLANGE DE
POLYCARBOXYLATES À MODIFICATION HYDROPHOBE ET DE POLYCARBOXYLATES À
MODIFICATION HYDROPHILE

(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**

(30) Priorität: **12.10.2007 EP 07118356**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.2010 Patentblatt 2010/26

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

(72) Erfinder:
• **WEBER, Heike
68163 Mannheim (DE)**
• **ETTL, Roland
68804 Altlussheim (DE)**
• **TROPSCH, Juergen
67354 Roemerberg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-02/34870 WO-A-2006/029806
WO-A-2007/025944 WO-A-2007/025955

EP 2 201 090 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

[0002] Bei der maschinellen Geschirreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen. Das Spülgut muss dabei von Speiseresten gereinigt werden und die abgelösten Schmutzbestandteile müssen so dispergiert oder emulgiert werden, dass sie sich nicht wieder auf den Geschirroberflächen ablagern. Weiterhin sollen auch keine weißlichen Flecken oder Beläge auftreten, die aufgrund der Anwesenheit von Kalk oder anderen anorganischen und organischen Salzen bei der Eintrocknung von Wassertropfen entstehen oder durch Ablagerung von Schmutzbestandteilen oder anorganischen Salzen sich schon während des Spülvorgangs niederschlagen.

[0003] Insbesondere in modernen maschinellen Geschirreinigern, den multifunktionellen Reinigern (z.B. 3-in-1-Reinigern), sind die Funktionen des Reinigens, des Klarspülens und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung vereint, so dass für den Verbraucher sowohl das Nachfüllen von Salz (bei Wasserhärten von 0° bis 21°) als auch von Klarspülmittel überflüssig wird.

[0004] In diesen Geschirrspülmitteln werden häufig Polymere zur Belagsinhibierung eingesetzt. Dies können in phosphathaltigen Reinigern beispielsweise sulfonathaltige Polymere sein, die insbesondere Effekte auf die Inhibierung von Calciumphosphatniederschlägen zeigen. Die eingesetzten Tenside sind so gewählt, dass sie sich in den Klarspülgang verschleppen und dort für die optimale Benetzung und ein gutes Klarspülergebnis sorgen. Weitere übliche Polymere sind Polycarboxylate wie Polyacrylsäuren.

[0005] Die bisher erzielten Ergebnisse sind noch weiter zu verbessern. Insbesondere der Trend zu phosphatfreien Reinigungsmitteln, die auch weiterhin ohne Klarspüler und Ionentauscher eingesetzt werden sollen, erfordert neue Lösungen. Hier ist die Zusammensetzung der anfallenden Salze eine andere als in phosphathaltigen Reinigern, so dass andere Polymere die optimale Wirkung zeigen. Weiterhin können Polymere dann, wenn der Ionentauscher nicht eingesetzt wird, selbst als Calciumsalze ausfallen. Daher ist es erforderlich, Polymere einzusetzen, die unter den Spülbedingungen selbst nicht als Calciumsalze ausfallen können, aber gleichzeitig trotzdem in der Lage sind, anorganische Salze zu dispergieren.

[0006] Viele der auf dem Markt befindlichen Formulierungen sind phosphatbasiert. Das verwendete Phosphat ist ideal für die Anwendung, da es viele nützliche Eigenschaften vereinigt, die in der maschinellen Geschirreinigung gefragt sind. Zum einen ist Phosphat in der Lage, Wasserhärte (d.h. unlösliche Salze von Wasserhärte verursachenden Ionen wie Calcium- und Magnesiumionen) zu dispergieren. Diese Aufgabe wird zwar auch noch über den Ionentauscher der Maschinen erreicht. Ein großer Anteil der Produkte für maschinelles Geschirrspülen wird aber heute in Form von so genannten 3-in-1-Formulierungen angeboten, bei denen die Funktion des Ionentauschers nicht mehr notwendig ist. Dabei übernimmt das Phosphat meist kombiniert mit Phosphonaten die Enthärtung des Wassers. Weiterhin dispergiert das Phosphat den abgelösten Schmutz und verhindert so ein Wiederabsetzen des Schmutzes auf dem Spülgut.

[0007] Bei den Waschmitteln ist man aus ökologischen Gründen in vielen Ländern zu vollständig phosphatfreien Systemen übergegangen. Auch für die Produkte zur maschinellen Geschirreinigung wird diskutiert, ob eine Umkehr zu phosphatfreien Produkten sinnvoll ist. Die phosphatfreien Produkte, die noch Mitte der neunziger Jahre auf dem Markt waren, erfüllen jedoch die heutigen Ansprüche an das Spülergebnis nicht mehr. Heute erwartet der Verbraucher ein makelloses, streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr, und das vorzugsweise ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler oder Regeneriersalz für den Ionenaustauscher.

[0008] EP-A 0 778 340 beschreibt die Verwendung von Copolymeren von Allylalkoholethoxylaten und Acrylsäure in phosphatfreien Geschirrspülmittelzusammensetzungen.

[0009] WO2005/042684 beschreibt die Verwendung spezieller Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Acrylsäurealkoxylaten als belagsinhibierende Additive bei der maschinellen Geschirreinigung.

[0010] WO2006/029806 beschreibt die Verwendung einer Kombination aus speziellen hydrophob modifizierten Polycarboxylaten und speziellen Komplexbildnern als Builder-System in Geschirreinigungsformulierungen.

[0011] WO 02/34870 beschreibt die Kombination aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten, Acrylsäure(co)polymeren und Phosphonaten zur Erzielung eines antiscaling- und eines antispotting-Effekts. Beschrieben werden sowohl phosphathaltige als auch phosphatfreie Geschirrspülmittel.

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung, die ein verbessertes Spülergebnis ergeben, bereitzustellen. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, derartige Formulierungen bereitzustellen, welche ohne Verwendung von zusätzlichem Klarspüler ein streifen-, belag- und tropfenfreies Geschirr ergeben.

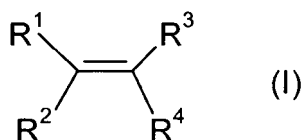
[0013] Gelöst wird die Aufgabe durch phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend als Komponenten:

- a) 1 bis 20 Gew.-% eines Gemischs aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten a1) und hydrophil modifizierten Polycarboxylaten a2) aus

a1) 5 bis 95 Gew.-% hydrophob modifizierten Polycarboxylaten I aus

a11) 20 bis 80 mol-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,

a12) 0 bis 80 mol-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel (I),



worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂H₅ bedeuten,

R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und

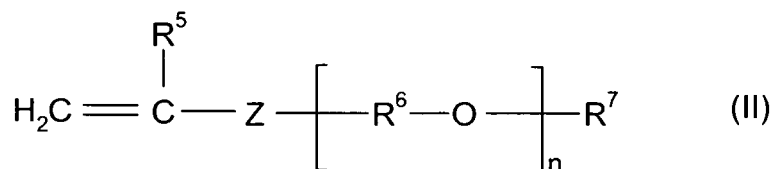
a13) 0 bis 20 mol-% mindestens eines weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen und reaktiven Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen,

a2) 5 bis 95 Gew.-% hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II aus

a21) 50 bis 99 mol.-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

a22) 0 bis 50 mol.-% eines weiteren sauren Monomers und/oder eines wasserlöslichen Salzes desselben,

a23) 0,1 bis 20 mol.-% mindestens eines nichtionischen Monomers der allgemeinen Formel (II),



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R⁵ Wasserstoff oder Methyl;

Z -C(O)O- oder -CH₂O-

R⁶ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylreste;

R⁷ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

n 3 bis 50,

wobei die Summe aus a1) und a2) 100 Gew.-% ergibt,

b) 0 bis 50 Gew.-% Komplexbildner,

c) 0,1 bis 20 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,

d) 0,1 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,

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

f) 0 bis 8 Gew.-% Enzyme,

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

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

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

[0015] Gelöst wird die Aufgabe ferner durch die Verwendung einer Kombination von hydrophob modifizierten Polycarboxylaten a1) und hydrophil modifizierten Polycarboxylaten a2) als Co-Builder in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

[0016] Es wurde gefunden, dass durch die Verwendung einer Kombination aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten und hydrophil modifizierten Polycarboxylaten in Geschirreinigern für die maschinelle Geschirreinigung sowohl eine sehr gute belagsinhibierende Wirkung als auch ein sehr guter Klarspül-Effekt (Anti-Spotting-Effekt) erzielt wird.

[0017] Für die hydrophob modifizierte Polycarboxylate a1) geeignete Monomere a11) sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Bevorzugte hydrophob modifizierte Polycarboxylate a1) enthalten als Monomere a11) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure.

[0018] Geeignete Monomere a12) sind beispielsweise Isobuten, Diisobuten, Buten, Penten, Hexen und Styrol. Weiterhin bevorzugte hydrophob modifizierte Polycarboxylate a1) enthalten als Monomere a12) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isobuten, Diisobuten und Styrol.

[0019] Geeignete Monomere a13) weisen mindestens 10, im Allgemeinen 10 - 26 C-Atome auf. Geeignete Monomere a13) sind beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecan, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octaden, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und 1-Hexacosen. Weiterhin bevorzugte hydrophob modifizierte Polycarboxylate a1) enthalten als Monomere a13) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂-alpha-Olefin, einem Gemisch aus C₂₀-C₂₄-alpha-Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen.

[0020] Besonders bevorzugte hydrophob modifizierte Polycarboxylate enthalten sowohl Monomere a11), die ausgewählt sind aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure, als auch Monomere a12), die ausgewählt sind aus Isobuten, Diisobuten und Styrol, als auch Monomere a13), die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂-alpha-Olefin, einem Gemisch aus C₂₀-C₂₄-alpha-Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen. Insbesondere bevorzugt sind Copolymere aus 30 bis 70 mol-% Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Monomere a11), 30 bis 50 mol-% Isobuten als Monomere a12) und 1 bis 10 mol-% Octadecen als Monomere a13).

[0021] Die hydrophil modifizierten Polycarboxylate II enthalten als einpolymerisierte Komponenten a21) und a22) Acrylsäure, gegebenenfalls ein weiteres saures Monomer, und/oder wasserlösliches Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

[0022] Der Anteil Acrylsäure a21) an den hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II beträgt 50 bis 99 mol.-%, bevorzugt 55 bis 90 mol.-% und besonders bevorzugt 60 bis 85 mol.-%.

[0023] Das weitere saure Monomer a22) ist in den hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II zu 0 bis 50 mol.-%, vorzugsweise zu 5 bis 40 mol.-%, besonders bevorzugt zu 10 bis 35 mol.-% und vor allem zu 15 bis 30 mol.-% enthalten.

[0024] Saure Monomere a22) sind beispielsweise Methacrylsäure, Maleinsäure, Sulfonatgruppen oder Phosphonatgruppen enthaltende Monomere, bevorzugt sind Methacrylsäure und Maleinsäure.

[0025] Als besonders geeignete Beispiele für die nichtionischen Monomere (a23) seien genannt: Allylalkohol, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist.

[0026] Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxid-einheiten.

[0027] Der Anteil der nichtionischen Monomere a23) an den hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II beträgt 0,1

bis 20 mol.-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol.-% und vor allem 2 bis 10 mol.-%.

[0028] Bevorzugte hydrophil modifizierte Polycarboxylate a2) sind weiterhin aus

a21) 50 bis 99 mol.-% Acrylsäure und/oder einem wasserlöslichen Salz der Acrylsäure,

a22) 0 bis 50 mol.-% Maleinsäure und/oder einem wasserlöslichen Salz der Maleinsäure,

a23) 0,1 bis 20 mol.-% Allylalkohol, der mit 3 bis 50 mol Ethylenoxid pro mol Allylalkohol ethoxyliert ist,

aufgebaut.

[0029] Der ethoxylierte Allylalkohol a23) ist bevorzugt mit 5 bis 40 mol, besonders bevorzugt mit 10 bis 30 mol Ethylenoxid alkoxyliert.

[0030] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der hydrophil modifizierten Polycarboxylate a2) beträgt im Allgemeinen 500 bis 500 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 300 000 g/mol, besonders bevorzugt 5 000 bis 100 000 g/mol.

[0031] Die hydrophil modifizierten Polycarboxylate weisen vorzugsweise eine Calciumunempfindlichkeit auf, die einem Trübungspunkt einer Lösung enthaltend 250 mg/L des hydrophil modifizierten Polymers bei pH 10 bei einer Calciumkonzentration von > 2000 mg/L Ca^{2+} entspricht, das heißt erst oberhalb dieser Calciumkonzentration tritt eine Trübung der Polymerlösung durch Ausfallen von Calciumsalzen auf.

[0032] Die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen enthalten 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% des Gemischs aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten a1) und hydrophil modifizierten Polycarboxylaten a2), wobei der Anteil an hydrophob modifizierten Polycarboxylaten a1) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, und der Anteil an hydrophil modifizierten Polycarboxylaten a2) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus a1) und a2), beträgt.

[0033] Als Komponente b) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen einen oder mehrere Komplexbildner enthalten. Bevorzugte Komplexbildner sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure und Methylglycindiessigsäure, Glutaminsäurediessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Hydroxyiminodibernsteinsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Asparaginsäurediessigsäure sowie deren Salzen. Besonders bevorzugte Komplexbildner b) sind Methylglycindiessigsäure und deren Salze.

[0034] Als Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen schwach oder niedrig schäumende nicht ionische Tenside. Diese sind im Allgemeinen in Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-% enthalten.

[0035] Geeignete nichtionische Tenside umfassen die Tenside der allgemeinen Formel (III)



worin R^2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen ist,

R^1 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1-10 C-Atomen oder H sind, wobei R^1 bevorzugt Methyl ist,

p und m unabhängig voneinander 0 bis 300 sind. Bevorzugt ist p = 1-100 und

m = 0-30.

[0036] Die Tenside der Formel (III) können sowohl statistische Copolymere als auch Block-Copolymere sein, bevorzugt sind sie Block-Copolymere.

[0037] Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid, eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic® (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter nichtionischer Tenside gibt die EP-A 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

[0038] Die Formulierungen können weiterhin anionische oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionischer Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt.

[0039] Als Komponente d) enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren.

[0040] Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoffbleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natrium-

percarbonat.

[0041] Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

[0042] Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelain-Säure, Diperoxisophthalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

[0043] Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

[0044] Kationische Peroxysäuren, die in den Patentanmeldungen US 5,422,028, US 5,294,362 sowie US 5,292,447 beschrieben sind;

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

[0045] Sauerstoffbleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0046] Chlorhaltige Bleichmittel sowie die Kombination von chlorhaltigen Bleichmittel mit peroxidhaltigen Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden. Bekannte chlorhaltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorosulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B, N,N'-Dichlorbenzoylharnstoff, p-Toluolsulfondichloroamid oder Trichlorethylamin. Bevorzugte chlorhaltige Bleichmittel sind Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat oder Natriumdichloroisocyanurat.

[0047] Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt.

[0048] Weiterhin können in geringen Mengen Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise Phosphonate, Borate, Metaborate, Metasilikate oder Magnesiumsalze zugegeben werden.

[0049] Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen enthalten, beispielsweise Substanzen aus der Klasse der Anhydride, Ester, Imide, acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetyl-methylendiamin (TAMD), Tetraacetyl-glykoluril (TA-GU), Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), N-Acylimide, wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, wie beispielsweise n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonate (n- bzw. iso-NOBS), Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) oder Isatonsäureanhydrid (ISA). Ebenfalls als Bleichaktivatoren eignen sich Nitrilquats wie beispielsweise N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Salze (MMA-Salze) oder Trimethylammoniumacetonitril-Salze (TMAQ-Salze).

[0050] Bevorzugt eignen sich Bleichaktivatoren aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiaminen, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NOSI, acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA und TMAQ.

[0051] Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in der Reinigerformulierung Verwendung finden:

Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid; acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran; die aus DE-A 196 16 693 und DE-A 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren in EP-A 525 239 beschriebenen Mischungen; acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes, Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 sowie WO 95/17 498 bekannt sind;

die in DE-A 196 16 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 196 16 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acyllactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

[0052] Bleichaktivatoren werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung eingesetzt.

[0053] Als Komponente e) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen weitere Builder enthalten. Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren Hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht.

[0054] Als weitere Builder können verwendet werden:

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

oxiderte Stärken, oxidierte Polysaccharide;

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

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

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

Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserunlösliche Builder wie Zeolithe und kristalline Schichtsilikate.

[0055] Als Komponente f) können die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen Enzyme enthalten. Dem Reinigungsmittel können zwischen 0 und 8 Gew.-% Enzyme, bezogen auf die gesamte Zubereitung, zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

[0056] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können darüber hinaus als Komponente g) weitere Additive enthalten wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, Tablettensprengmittel, organische Lösungsmittel und Wasser.

[0057] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als so genannte Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen enthalten sein.

[0058] Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus DE-A 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus DE-A 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus DE-A 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in DE-A 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 271, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 196 13 103 und WO 95/27 775 bekannt.

[0059] Zweikernige Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

[0060] Als Bleichkatalysatoren eignen sich bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder -salze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt eignen sich die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(\text{TMTACN})_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$.

[0061] Bleichkatalysatoren können in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0025 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigerformulierung, eingesetzt werden.

[0062] Als weitere Bestandteile der Reinigerformulierung können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Ammonium- und/oder Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und/oder Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und/oder Alkalisilikate, Ammonium- und/oder Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt Ammonium- und/oder Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0063] Als Korrosionsinhibitoren können Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Darüber hinaus verwendet man in Reinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol und Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt werden hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, beson-

ders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats eingesetzt. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0064] Paraffinöle und Silikonöle können optional als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Entschäumer werden generell in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt. Außerdem können Farbstoffe wie beispielsweise Patentblau, Konservierungsmittel wie beispielsweise Kathon CG, Parfüme und sonstige Duftstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungsformulierung zugesetzt werden.

[0065] Ein geeigneter Füllstoff ist beispielsweise Natriumsulfat.

[0066] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel und Vergleichsbeispiele V1 bis V5

[0067] Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Copolymere wurden diese jeweils zu einer phosphatfreien Geschirrspülmittelformulierung zugegeben, die die nachstehende Zusammensetzung aufwies.

Geschirrspülmittelformulierung

[0068]

1,2 Gew.-% Enzym

3 Gew.-% Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten

7 Gew.-% einer Kombination aus hydrophob modifiziertem und hydrophil modifiziertem Polycarboxylat

14 Gew.-% Percarbonat

4 Gew.-% TAED

12 Gew.-% Disilikat

18,8 Gew.-% Natriumcarbonat

38 Gew.-% Citrat

2 Gew.-% Sulfat

[0069] Folgende Polymere wurden eingesetzt:

Polymer 1: Copolymer aus Maleinsäure und Diisobuten (Gewichtsverhältnis 51:49) mit einem Molekulargewicht von 12 000 g/mol;

Polymer 2: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Isobuten und C18-Olefin (Gewichtsverhältnis 65:26:9), Molekulargewicht 3 000 g/mol;

Polymer 3: Polyacrylsäure, Molekulargewicht 4000 g/mol;

Polymer 4: Copolymer aus Acrylsäure, Maleinsäure und Allylalkohol, ethoxyliert mit 16,6 mol Ethylenoxid pro mol Allylalkohol, im Molverhältnis 82,5 : 15 : 2,5, mit einem K-Wert von 74,5 bei pH 7 in 1 gew.-%iger Lösung bei 25 °C;

Polymer 5: Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Methoxypolyethylenglykolphosphat mit $M_w = 1100$ g/mol im Molverhältnis 11 : 4 : 1 mit einem K-Wert von 27,2 bei pH 7 in 1 gew.-%iger Lösung bei 25°C.

[0070] In den nachfolgend beschriebenen Spülversuchen wurden jeweils 21 g der Reinigerformulierung eingesetzt.

[0071] Jeweils 50 g Ballastschmutz, entsprechend SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, 03/06, S. 65, wurden zu Beginn des Versuches in die Spülmaschine gegeben. Die Prüfung erfolgte unter den nachstehenden Spülbedingungen.

Spülbedingungen:

[0072]

- 5 Geschirrspüler: Miele G 686 SC
 Spülgänge: 2 Spülgänge 55°C Normal (ohne Vorspülen)
 Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock) und Fass- formglasbecher (Matador, Ruhr Kri- stall),
 Geschirrspülmittel: 21 g
 10 Schmutzzugabe 50 g Ballastschmutz zu Beginn
 Klarspültemperatur: 65°C
 Wasserhärte: 21°dH (Ca : Mg : HCO³⁻ = 4 : 1 : 8)

- 15 **[0073]** Die Bewertung des Spülguts erfolgte 18 h nach der Reinigung durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende. Die Beläge auf Messern und Gläsern wurden auf einer No- tenskala von 10 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht) bewertet. Die Höchstnote 10 entspricht dabei einer belagsfreien Ober- fläche, ab Noten < 5 sind Beläge schon bei normaler Raumbelichtung erkennbar, werden also als störend wahrge- nommen.

- [0074]** Das Spotting erfolgte nach einer Bewertung von 1-5 mit 1 = sehr viele Spots bis 5 = kein Spotting.

- 20 **[0075]** Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle: Ergebnisse der Spülversuche

	Beispiel	Polymer	Belag Messer	Spotting Messer	Belag Gläser	Spotting Gläser
25	V1	7 Gew.-% Polymer 2	5	5	4,5	4,5
	V2	7 Gew.-% Polymer 5	7	3	6,5	1,5
30	V3	7 Gew.-% Polymer 1	5	3	2	2
	V4	7 Gew.-% Polymer 4	5,7	1	7	2
35	1	5 Gew.-% Polymer 2, 2 Gew.-% Polymer 5	6,3	5	6,0	4
40	V5	3,5 Gew.-% Polymer 1, 3,5 Gew.-% Polymer 3	4,5	2	4,5	2

- 45 **[0076]** Wie der Tabelle entnommen werden kann, werden die besten Ergebnisse mit der erfindungsgemäßen Poly- merkombination erzielt.

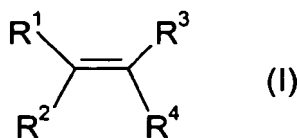
50 **Patentansprüche**

1. Phosphatfreie Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung enthaltend als Komponenten:

- a) 1 bis 20 Gew.-% eines Gemischs aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten a1) und hydrophil modifi-
 55 zierten Polycarboxylaten a2) aus

- a1) 5 bis 95 Gew.-% hydrophob modifizierten Polycarboxylaten 1 aus

a11) 20 bis 80 mol-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,
a12) 0 bis 80 mol-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel (I),



worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂H₅ bedeuten,
R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und

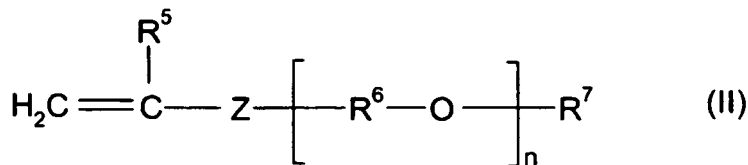
a13) 0 bis 20 mol-% mindestens eines weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen und reaktiven Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen,

a2) 5 bis 95 Gew.-% hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II aus

a21) 50 bis 99 mol.-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

a22) 0 bis 50 mol.-% eines weiteren sauren Monomers und/oder eines wasserlöslichen Salzes desselben,

a23) 0,1 bis 20 mol.-% mindestens eines nichtionischen Monomers der allgemeinen Formel (II),



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R⁵ Wasserstoff oder Methyl,

Z -C(O)O- oder -CH₂O-

R⁶ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylreste,

R⁷ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl,

n 3 bis 50,

wobei die Summe aus a1) und a2) 100 Gew.-% ergibt,

b) 0 bis 50 Gew.-% Komplexbildner,

c) 0,1 bis 20 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside,

d) 0,1 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren,

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

f) 0 bis 8 Gew.-% Enzyme,

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

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

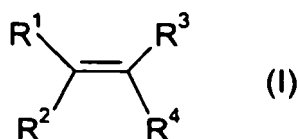
2. Phosphatfreie Reinigungsformulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem hydrophob modifizierten Polycarboxylat a1) die Monomere a11) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure,

Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure, die Monomere a12) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isobuten, Diisobuten und Styrol und die Monomere a13) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂-alpha-Olefin, einem Gemisch aus C₂₀-C₂₄-alpha-Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen.

3. Phosphatfreie Reinigungsformulierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die hydrophil modifizierten Polycarboxylate eine Calciumunempfindlichkeit aufweisen, entsprechend einem Trübungspunkt einer Lösung enthaltend 250 mg/L des hydrophil modifizierten Polymers bei pH 10 bei einer Calciumkonzentration von > 2000 mg/L Ca²⁺.
4. Phosphatfreie Reinigungsformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nitrilotriessigsäure, Hydroxyethylethyldiamintriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure und Methylglycindiessigsäure, Glutaminsäurediessigsäure, Iminodibbernsteinsäure, Hydroxyiminodibbernsteinsäure, Ethylendiamindibbernsteinsäure, Asparaginsäurediessigsäure sowie deren Salzen.
5. Verwendung eines Gemischs aus hydrophob modifizierten Polycarboxylaten und hydrophil modifizierten Polycarboxylaten aus

a1) 5 bis 95 Gew.-% hydrophob modifizierten Polycarboxylaten (I) aus

a11) 20 bis 80 mol.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,
a12) 0 bis 80 mol.-% mindestens eines Monomeren der allgemeinen Formel (I),

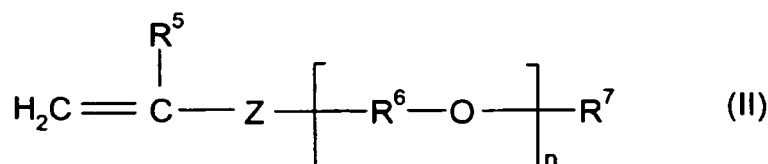


worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂H₅ bedeuten,
R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und

a13) 0 bis 20 mol.-%, mindestens eines weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen und reaktiven Polyisobutenen mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen,

a2) 5 bis 95 Gew.-% hydrophil modifizierten Polycarboxylaten II aus

a21) 50 bis 99 mol.-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
a22) 0 bis 50 mol.-% eines weiteren sauren Monomers und/oder eines wasserlöslichen Salzes desselben,
a23) 0,1 bis 20 mol.-% mindestens eines nichtionischen Monomers der allgemeinen Formel (II),



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R⁵ Wasserstoff oder Methyl,

Z -C(O)O- oder -CH₂O-,
R⁶ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylreste,
R⁷ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl,
n 3 bis 50,

wobei die Summe aus a1) und a2) 100 Gew.-% ergibt,
als Co-Builder in Reinigungsformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung.

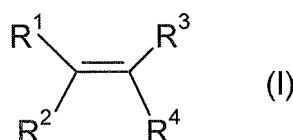
Claims

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

a) from 1 to 20% by weight of a mixture of hydrophobically modified polycarboxylates a1) and hydrophilically modified polycarboxylates a2), composed of

a1) from 5 to 95% by weight of hydrophobically modified polycarboxylates I formed from

a11) from 20 to 80 mol% of at least one monomer from the group consisting of monoethylenically unsaturated C₃-C₁₀-mono- or -dicarboxylic acids or anhydrides thereof,
a12) from 0 to 80 mol% of at least one monomer of the general formula (I)

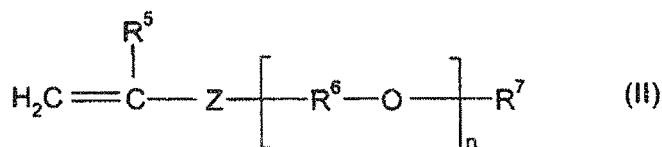


in which R¹, R² and R³ are each independently H, CH₃ or C₂H₅,
R⁴ is a linear, branched or cyclic radical having from 1 to 6 carbon atoms or an aromatic radical having from 6 to 12 carbon atoms,
and

a13) from 0 to 20 mol% of at least one further monomer selected from the group consisting of olefins having 10 or more carbon atoms or mixtures thereof and reactive polyisobutenes having an average of from 12 to 100 carbon atoms,

a2) from 5 to 95% by weight of hydrophilically modified polycarboxylates II formed from

a21) from 50 to 99 mol% of acrylic acid and/or of a water-soluble salt of acrylic acid,
a22) from 0 to 50 mol% of a further acidic monomer and/or of a water-soluble salt thereof,
a23) from 0.1 to 20 mol% of at least one nonionic monomer of the general formula (II)



in which the variables are each defined as follows:

R⁵ is hydrogen or methyl,
Z is -C(O)O- or -CH₂O-,
R⁶ are identical or different, unbranched or branched C₂-C₄-alkylene radicals,
R⁷ is unbranched or branched C₁-C₆-alkyl,

n is from 3 to 50,

where the sum of a1) and a2) adds up to 100% by weight,

b) from 0 to 50% by weight of complexing agents,

c) from 0.1 to 20% by weight of low-foam nonionic surfactants,

d) from 0.1 to 30% by weight of bleaches and optionally bleach activators,

e) from 0 to 60% by weight of further builders,

f) from 0 to 8% by weight of enzymes,

g) from 0 to 50% by weight of one or more further additives, such as anionic or zwitterionic surfactants, bleach catalysts, alkali carriers, corrosion inhibitors, defoamers, dyes, fragrances, fillers, organic solvents and water,

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

2. The phosphate-free detergent formulation according to claim 1, wherein the monomers a11) in the hydrophobically modified polycarboxylate a1) are selected from the group consisting of maleic acid, maleic anhydride and acrylic acid, the monomers a12) are selected from the group consisting of isobutene, diisobutene and styrene, and the monomers a13) are selected from the group consisting of 1-dodecene, 1-octadecene, C₂₂-alphaolefin, a mixture of C₂₀-C₂₄-alpha-olefins and polyisobutene having an average of from 12 to 100 carbon atoms.

3. The phosphate-free detergent formulation according to claim 1 or 2, wherein the hydrophilically modified polycarboxylates have a calcium insensitivity corresponding to a cloud point of a solution comprising 250 mg/l of the hydrophilically modified polymer at pH 10 at a calcium concentration of > 2000 mg/l of Ca²⁺.

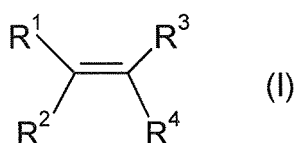
4. The phosphate-free detergent formulation according to any one of claims 1 to 3, wherein the complexing agent b) is selected from the group consisting of nitrilotriacetic acid, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid and methylglycinediacetic acid, glutamic acid diacetic acid, iminodisuccinic acid, hydroxyiminodisuccinic acid, ethylenediaminedisuccinic acid, aspartic acid diacetic acid, and salts thereof.

5. The use of a mixture of hydrophobically modified polycarboxylates and hydrophilically modified polycarboxylates, composed of

a1) from 5 to 95% by weight of hydrophobically modified polycarboxylates (I) formed from

a11) from 20 to 80 mol% of at least one monomer from the group consisting of monoethylenically unsaturated C₃-C₁₀-mono- or -dicarboxylic acids or anhydrides thereof,

a12) from 0 to 80 mol% of at least one monomer of the general formula (I)



in which R¹, R² and R³ are each independently H, CH₃ or C₂H₅,

R⁴ is a linear, branched or cyclic radical having from 1 to 6 carbon atoms or an aromatic radical having from 6 to 12 carbon atoms,

and

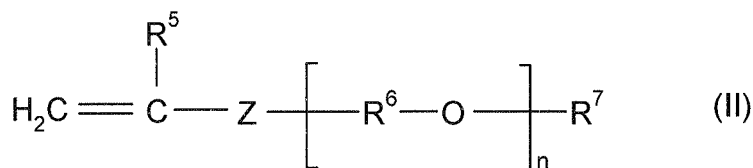
a13) from 0 to 20 mol% of at least one further monomer selected from the group consisting of olefins having 10 or more carbon atoms or mixtures thereof and reactive polyisobutenes having an average of from 12 to 100 carbon atoms,

a2) from 5 to 95% by weight of hydrophilically modified polycarboxylates II formed from

a21) from 50 to 99 mol% of acrylic acid and/or of a water-soluble salt of acrylic acid,

a22) from 0 to 50 mol% of a further acidic monomer and/or of a water-soluble salt thereof,

a23) from 0.1 to 20 mol% of at least one nonionic monomer of the general formula (II)



in which the variables are each defined as follows:

R⁵ is hydrogen or methyl,

Z is -C(O)O- or -CH₂O-,

R⁶ are identical or different, unbranched or branched C₂-C₄-alkylene radicals,

R⁷ is unbranched or branched C₁-C₆-alkyl;

n is from 3 to 50,

where the sum of a1) and a2) adds up to 100% by weight,

as a cobuilder in detergent formulations for machine dishwashing.

Revendications

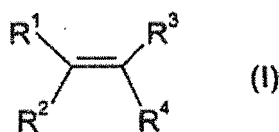
1. Formulations de nettoyage sans phosphate pour le lavage de la vaisselle en machine, contenant en tant que composants :

a) 1 à 20 % en poids d'un mélange de polycarboxylates modifiés hydrophobiquement a1) et de polycarboxylates modifiés hydrophiliquement a2) de

a1) 5 à 95 % en poids de polycarboxylates modifiés hydrophobiquement I de

a11) 20 à 80 % en moles d'au moins un monomère du groupe constitué par les acides mono- ou dicarboxyliques en C₃-C₁₀ monoéthyléniquement insaturés ou leurs anhydrides,

a12) 0 à 80 % en moles d'au moins un monomère de formule générale (I)



dans laquelle R¹, R² et R³ signifient indépendamment les uns des autres H, CH₃ ou C₂H₅,

R⁴ signifie un radical linéaire, ramifié ou cyclique de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical aromatique de 6 à 12 atomes de carbone,

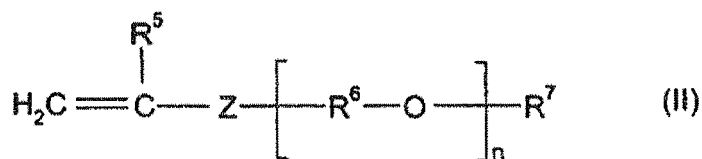
et

a13) 0 à 20 % en moles d'au moins un monomère supplémentaire, choisi dans le groupe constitué par les oléfines de 10 atomes de carbone ou plus ou leurs mélanges et les polyisobutènes réactifs contenant en moyenne 12 à 100 atomes de carbone,

a2) 5 à 95 % en poids de polycarboxylates modifiés hydrophiliquement II de

a21) 50 à 99 % en moles d'acide acrylique et/ou d'un sel soluble dans l'eau de l'acide acrylique,

a22) 0 à 50 % en moles d'un autre monomère acide et/ou d'un sel soluble dans l'eau de celui-ci,
 a23) 0,1 à 20 % en moles d'au moins un monomère non ionique de formule générale (II)



dans laquelle les variables ont la signification suivante :

R⁵ hydrogène ou méthyle,

Z-C(O)O- ou -CH₂O-

R⁶ radicaux alkylène en C₂-C₄ non ramifiés ou ramifiés identiques ou différents,

R⁷ alkyle en C₁-C₆ non ramifié ou ramifié,

n 3 à 50,

la somme de a1) et a2) étant de 100 % en poids,

b) 0 à 50 % en poids d'un agent complexant,

c) 0,1 à 20 % en poids de tensioactifs non ioniques faiblement moussants,

d) 0,1 à 30 % en poids d'agents blanchissants et éventuellement d'activateurs de blanchiment,

e) 0 à 60 % en poids d'adjuvants supplémentaires,

f) 0 à 8 % en poids d'enzymes,

g) 0 à 50 % en poids d'un ou de plusieurs additifs supplémentaires tels que des tensioactifs anioniques ou zwitterioniques, des catalyseurs de blanchiment, des supports d'alcalis, des inhibiteurs de corrosion, des agents antimousse, des colorants, des parfums, des charges, des solvants organiques et de l'eau,

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

2. Formulation de nettoyage sans phosphate selon la revendication 1, **caractérisée en ce que**, dans le polycarboxylate modifié hydrophobiquement a1), les monomères a11) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide maléique, l'anhydride de l'acide maléique et l'acide acrylique, les monomères a12) sont choisis dans le groupe constitué par l'isobutène, le diisobutène et le styrène et les monomères a13) dans le groupe constitué par le 1-dodécène, le 1-octadécène, une alpha-oléfine en C₂₂, un mélange d'alpha-oléfines en C₂₀ à C₂₄ et le polyisobutène contenant en moyenne 12 à 100 atomes C.

3. Formulation de nettoyage sans phosphate selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les polycarboxylates modifiés hydrophiliquement présentent une résistance au calcium correspondant à un point de trouble d'une solution contenant 250 mg/L du polymère modifié hydrophiliquement à pH 10 à une concentration en calcium > 2 000 mg/L Ca²⁺.

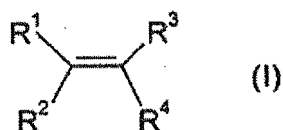
4. Formulation de nettoyage sans phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'agent complexant b) est choisi dans le groupe constitué par l'acide nitrilotriacétique, l'acide hydroxyéthyléthylène-diamine-triacétique, l'acide éthylène-diamine-tétraacétique, l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique et l'acide méthylglycidine-diacétique, l'acide glutaminique-diacétique, l'acide iminodisuccinique, l'acide hydroxyiminodisuccinique, l'acide éthylènediamine-disuccinique, l'acide asparaginique-diacétique et leurs sels.

5. Utilisation d'un mélange de polycarboxylates modifiés hydrophobiquement et de polycarboxylates modifiés hydrophiliquement de

a1) 5 à 95 % en poids de polycarboxylates modifiés hydrophobiquement (I) de

a11) 20 à 80 % en moles d'au moins un monomère du groupe constitué par les acides mono- ou dicar-

boxyliques en C₃-C₁₀ monoéthyléniquement insaturés ou leurs anhydrides,
a12) 0 à 80 % en moles d'au moins un monomère de formule générale (I)



dans laquelle R¹, R² et R³ signifient indépendamment les uns des autres H, CH₃ ou C₂H₅,
R⁴ signifie un radical linéaire, ramifié ou cyclique de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical aromatique
de 6 à 12 atomes de carbone,
et

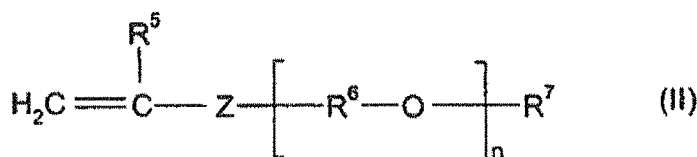
a13) 0 à 20 % en moles d'au moins un monomère supplémentaire, choisi dans le groupe constitué par les
oléfines de 10 atomes de carbone ou plus ou leurs mélanges et les polyisobutènes réactifs contenant en
moyenne 12 à 100 atomes de carbone,

a2) 5 à 95 % en poids de polycarboxylates modifiés hydrophiliquement II de

a21) 50 à 99 % en moles d'acide acrylique et/ou d'un sel soluble dans l'eau de l'acide acrylique,

a22) 0 à 50 % en moles d'un autre monomère acide et/ou d'un sel soluble dans l'eau de celui-ci,

a23) 0,1 à 20 % en moles d'au moins un monomère non ionique de formule générale (II)



dans laquelle les variables ont la signification suivante :

R⁵ hydrogène ou méthyle,

Z-C(O)O- ou -CH₂O-

R⁶ radicaux alkylène en C₂-C₄ non ramifiés ou ramifiés identiques ou différents,

R⁷ alkyle en C₁-C₆ non ramifié ou ramifié,

n 3 à 50,

la somme de a1) et a2) étant de 100 % en poids,

en tant que co-adjuvant dans des formulations de nettoyage pour le lavage de la vaisselle en machine.

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

- EP 0778340 A [0008]
- WO 2005042684 A [0009]
- WO 2006029806 A [0010]
- WO 0234870 A [0011]
- EP 851023 A [0037] [0038]
- DE 19819187 A [0037] [0038]
- US 5422028 A [0044]
- US 5294362 A [0044]
- US 5292447 A [0044]
- US 5039447 A [0044]
- DE 19616693 A [0051]
- DE 19616767 A [0051]
- EP 525239 A [0051]
- WO 9427970 A [0051]
- WO 9428102 A [0051]
- WO 9428103 A [0051]
- WO 9500626 A [0051]
- WO 9514759 A [0051]
- WO 9517498 A [0051]
- DE 19616769 A [0051]
- DE 19616770 A [0051]
- WO 9514075 A [0051]
- DE 4443177 A [0051]
- EP 446982 A [0057]
- EP 453003 A [0057]
- DE 19529905 A [0058]
- DE 19620267 A [0058]
- DE 19536082 A [0058]
- DE 19605688 A [0058]
- DE 19620411 A [0058]
- DE 4416438 A [0058]
- EP 272030 A [0058]
- EP 693550 A [0058]
- EP 392592 A [0058]
- EP 443651 A [0058]
- EP 458397 A [0058]
- EP 458398 A [0058]
- EP 549271 A [0058]
- EP 549272 A [0058]
- EP 544490 A [0058]
- EP 544519 A [0058]
- DE 19613103 A [0058]
- WO 9527775 A [0058]