

(19)



(11)

EP 2 364 351 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.05.2017 Patentblatt 2017/20

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09763945.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/066100

(22) Anmeldetag: **01.12.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/063688 (10.06.2010 Gazette 2010/23)

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

CLEANING COMPOSITION

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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **05.12.2008 DE 102008060470**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.2011 Patentblatt 2011/37

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

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

- **ZIPFEL, Johannes
40593 Düsseldorf (DE)**
- **HOLDERBAUM, Thomas
40723 Hilden (DE)**
- **OTTOW, Claudia
40878 Ratingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2005/090540 WO-A-2006/018107
WO-A-2008/017620 DE-A1-102007 006 630
DE-U1- 20 019 913 US-B1- 6 207 780

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 364 351 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 vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die eine Kombination reinigungsaktiver Polymere sowie nichtionisches Tensid und Citrat/Citronensäure enthalten.

[0002] Anmaschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur frei völlig frei von Speiseresten sein, sondern beispielsweise auch keine weißlichen, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhenden Flecken aufweisen, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

[0003] Moderne maschinelle Geschirrspülmittel erfüllen diese Anforderungen durch die Integration reinigender, pflegender, wasserenthärtender und klarspülaktiver Wirkstoffe und sind dem Verbraucher beispielsweise als "2in1"-oder "3in1" Geschirrspülmittel bekannt. Als für den Reinigungs- wie für den Klarspülerfolg wesentlichen Bestandteil enthalten die für den privaten Endverbraucher vorgesehenen maschinellen Geschirrspülmittel Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe erhöhen zum einen die Alkalität der Reinigungsflotte, wobei mit steigender Alkalität Fette und Öle emulgiert und verseift werden, und vermindern zum anderen durch Komplexierung der in der wässrigen Flotte enthaltenen Calciumionen die Wasserhärte der Reinigungsflotte. Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

[0004] Während die Phosphate also im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des Umweltschutzes jedoch nicht unproblematisch, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

[0005] Als Phosphat-Ersatz- oder -austauschstoffe werden in Textilwaschmitteln neben Nitrilotriessigsäure vor allem Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe) eingesetzt. Diese Substanzen sind jedoch für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln aus verschiedenen Gründen nicht geeignet. Als Alternativen zu den Alkalimetallphosphaten in maschinellen Geschirrspülmitteln werden daher in der Literatur eine Reihe von Ersatzstoffen diskutiert, von denen die Citrate besonders hervorzuheben sind.

[0006] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die neben einem Citrat weiterhin Carbonate, Bleichmittel und Enzyme enthalten, werden beispielsweise in den europäischen Patenten EP 662 117 B1 (Henkel KGaA) und EP 692 020 B1 (Henkel KGaA) beschrieben.

[0007] Eine weitere Alternative zu den Alkalimetallphosphaten, die als alleiniger Gerüststoff vorzugsweise jedoch in Kombination mit Citraten eingesetzt wird, ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA). MGDAhaltige maschinelle Geschirrspülmittel werden beispielsweise in dem europäischen Patent EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) oder in der europäischen Patentanmeldung EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser) beschrieben.

[0008] Als belagsinhibierende Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln werden zudem sulfonsäuregruppenhaltige Polymere, sogenannte Sulfopolymere, in der deutschen Patentanmeldung DE 102007006630 A1, den internationalen Patentanmeldungen WO 2005/090540 A1, WO 2006/018107 A1 und WO 2008/017620, der deutschen Gebrauchsmusterschrift DE20019913 U1 sowie dem US-Patent US 6207780 B1 beschrieben.

[0009] Trotz der bisherigen Bemühungen ist es den Herstellern maschineller Geschirrspülmittel bisher nicht gelungen, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die hinsichtlich ihrer Reinigungs- und Klarspüleistung sowie insbesondere auch ihrer belagsinhibierenden Leistung phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar sind oder diese gar übertreffen. Eine solche Leistungsgleichheit ist jedoch Voraussetzung für die erfolgreiche Markteinführung phosphatfreier Reinigungsmittel, da sich die überwiegende Zahl der Endverbraucher trotz breiter öffentlicher Diskussion umweltpolitischer Themen stets gegen ein ökologisch vorteilhaftes Produkt entscheiden wird, wenn dieses hinsichtlich seines Preises und/oder seiner Leistung nicht dem Marktstandard entspricht.

[0010] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungsleistung als auch in Bezug auf seine Klarspülergebnisse und seine Leistung bezüglich der Belagsinhibierung mit herkömmlichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft.

[0011] Es wurde festgestellt, dass maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Gerüststoff und Bleichmittel weiterhin eine Mischung spezifischer Sulfonsäuregruppenhaltiger Polymere sowie nichtionisches Tensid und 5 bis 60 Gew.-% Citrat und Citronensäure enthalten, auch ohne Zusatz von Alkalimetallphosphaten eine hervorragende Belagsinhibierung sowie Reinigungs- und Klarspüleistung aufweisen.

[0012] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel.

mittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

- a) hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren, Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren und Monomere aiii) 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, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ 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,
- b) nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren und Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren,
- c) nichtionisches Tensid C
- d) 5 bis 60 Gew.-% Citrat und Citronensäure.

[0013] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten Gerüststoffe, Bleichmittel sowie die Copolymere A und B, das nichtionische Tensid C sowie 5 bis 60 Gew.-% Citrat und Citronensäure. Durch den Einsatz einer Mischung der Copolymere A und B lassen sich überraschender Weise bessere Klarspülergebnisse erzielen als durch den Zusatz der gleichen Menge des Copolymers A oder B.

[0014] Ein erster wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel sind die Gerüststoffe. Zur Gruppe dieser Gerüststoffe zählen insbesondere die Citrate sowie die Carbonate und die organischen Cobuilder.

[0015] Die Bezeichnung "Citrat" umfasst dabei ebenso die Citronensäure wie auch deren Salze, insbesondere deren Alkalimetallsalze. Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten Citronensäure und Citrat, vorzugsweise Natriumcitrat, in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%.

[0016] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0017] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5,0 bis 60	10 bis 50	10 bis 50	15 bis 40
Carbonat	5,0 bis 50	5,0 bis 50	10 bis 40	15 bis 30
Bleichmittel	1,0 bis 20	2,0 bis 15	2,0 bis 15	4,0 bis 12
Copolymer A	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10	3,0 bis 8,0
Copolymer B	2,0 bis 16	4,0 bis 14	4,0 bis 14	6,0 bis 12
Nichtionisches Tensid C	0,5 bis 8	1,0 bis 7,0	1,0 bis 7,0	2,0 bis 6,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0018] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, Dextrine und Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0019] 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 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 Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0020] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise 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 Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0021] 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.

[0022] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0023] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten.

[0024] Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1,5 bis 4 Gew.-%.

[0025] Ein zweiter wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel sind die Bleichmittel, wobei Sauerstoffbleichmittel erfindungsgemäß bevorzugt werden.

[0026] 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 Peroxypyrophosphate, 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.

[0027] Bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe [I, III, IV oder V] 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 makromolekularen 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 $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und

$[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}/\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).

[0032] 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 ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan ($\text{Me}_4\text{-TACN}$) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

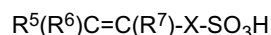
[0033] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0034] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5,0 bis 60	10 bis 50	10 bis 50	15 bis 40
Carbonat	5,0 bis 50	5,0 bis 50	10 bis 40	15 bis 30
Natriumpercarbonat	1,0 bis 20	2,0 bis 15	2,0 bis 15	4,0 bis 12
Copolymer A	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10	3,0 bis 8,0
Copolymer B	2,0 bis 16	4,0 bis 14	4,0 bis 14	6,0 bis 12
Nichtionisches Tensid C	0,5 bis 8	1,0 bis 7,0	1,0 bis 7,0	2,0 bis 6,0
Bleichaktivator	0 bis 8	0 bis 8	0 bis 8	2,0 bis 6,0
Bleichkatalysator	0 bis 5,0	0 bis 1,0	0 bis 1,0	0,0025 bis 1,0
Phosphonat	0 bis 8,0	1 bis 8,0	0 bis 8,0	0 bis 8,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

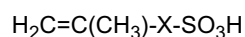
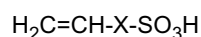
[0035] Die hydrophob modifizierten Copolymere A sind ein dritter wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel. Diese Copolymere umfassen neben einem Monomer ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren weiterhin mindestens ein Monomer aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren und mindestens ein hydrophobes Monomer aiii) der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 oder - C_2H_5 steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus - CH_2 -, - $\text{C}(\text{O})\text{O}$ - und - $\text{C}(\text{O})\text{-NH}$ -, 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..

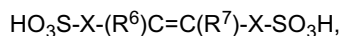
[0036] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , 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 - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 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 - $(\text{CH}_2)_n$ - mit $n = 0$ bis 4, -COO- $(\text{CH}_2)_k$ - mit $k = 1$ bis 6, - $\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2$ -, - $\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ - und - $\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -.

[0037] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln





in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] Als hydrophobe Monomere werden Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, 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.

[0041] Besonders bevorzugte hydrophobe 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 -Olefine 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.

[0042] Weiterhin enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Bestandteil der hydrophob modifizierten Copolymere A Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren.

[0043] Als Monomere aii) werden mit Vorzug Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren mit der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, 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 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0044] Besonders bevorzugte Carboxylgruppen-haltige Monomere i) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Insbesondere bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0045] Der Gewichtsanteil des Copolymers A am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer phosphatfreier maschineller Geschirrspülmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-%.

[0046] Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel das Copolymer B. Dieses Copolymer B enthält mindestens ein Monomer bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren und mindestens ein Monomer bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren. Die für den Einsatz im Copolymer B bevorzugten Monomere aus der Gruppe der Sulfonsäuren sind identisch mit den weiter oben für den Einsatz in den Copolymeren A vorgesehenen bevorzugten Verbindungen, weshalb an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen auf die dortigen Ausführungen verwiesen wird.

[0047] Der Gewichtsanteil des Copolymers B am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer phosphatfreier maschineller Geschirrspülmitteln beträgt vorzugsweise 2 bis 16 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 14 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-%.

[0048] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere A und B kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Ge-

EP 2 364 351 B1

schirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere A und B 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] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 3 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5,0 bis 60	10 bis 50	10 bis 50	15 bis 40
Carbonat	5,0 bis 50	5,0 bis 50	10 bis 40	15 bis 30
Natriumpercarbonat	1,0 bis 20	2,0 bis 15	2,0 bis 15	4,0 bis 12
Copolymere A ¹⁾	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10	3,0 bis 8,0
Copolymer B ²⁾	2,0 bis 16	4,0 bis 14	4,0 bis 14	6,0 bis 12
Nichtionisches Tensid C	0,5 bis 8	1,0 bis 7,0	1,0 bis 7,0	2,0 bis 6,0
Bleichaktivator	0 bis 8	0 bis 8	0 bis 8	2,0 bis 6,0
Bleichkatalysator	0 bis 5,0	0 bis 1,0	0 bis 1,0	0,0025 bis 1,0
Phosphonat	0 bis 8,0	1 bis 8,0	0 bis 8,0	0 bis 8,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

¹⁾ Copolymer A, umfassend - Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren - Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren - Monomere aiii) 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

²⁾ Copolymer B, umfassend - Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren - Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

[0050] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten weiterhin Tenside. Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Vorzugsweise enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside in Mengen zwischen 0,5 und 8 Gew.-%.

[0051] Phosphatfreie maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids C am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0052] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0053] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0054] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0055] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in

2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE), Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0056] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₈₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0057] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0058] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0059] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

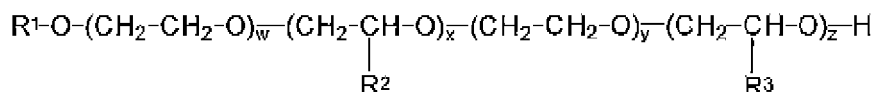
[0060] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0061] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerenheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0062] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0063] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0064] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0065] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabgänglich von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0066] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. -CH(CH₃)₂ sind geeignet, Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0067] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0068] Mit besonderem Vorzug werden nichtionische Tenside aus der Gruppe der Hydroxymischether eingesetzt, da diese nichtionischen Tenside im Vergleich zu nichtionischen Tensiden aus anderen Tensidklassen deutlich bessere Klarspülegenschaften der maschinellen Geschirrspülmittel bewirken.

[0069] Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht, A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) 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.

[0070] Besonders bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass sie ein nichtionisches Tensid C der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R² enthalten, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0071] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, Weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0072] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0073] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie

Hydroxylgruppe die Bildung von Belägen bei der maschinellen Geschirrrreinigung deutlich verbessert werden.

[0074] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) 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

[0075] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15,

[0076] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0077] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O(CH_2CH(R^3)O)_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 6 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0078] 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.

[0079] 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 allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0080] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittel

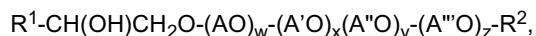
a) 2 bis 10 Gew.-% hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend

- Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
- Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- Monomere wiii) der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ 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

b) 4 bis 14 Gew.-% nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend

- Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
- Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

c) 1 bis 7 Gew.-% nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw mehrfach ungesättigten C₆₋₂₁-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

d) 10 bis 50 Gew.-% Citrat und Citronensäure

e) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

[0081] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 4 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5,0 bis 60	10 bis 50	10 bis 50	15 bis 40
Carbonat	5,0 bis 50	5,0 bis 50	10 bis 40	15 bis 30
Natriumpercarbonat	1,0 bis 20	2,0 bis 15	2,0 bis 15	4,0 bis 12
Copolymer A ¹⁾	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10	3,0 bis 8,0
Copolymere B ²⁾	2,0 bis 16	4,0 bis 14	4,0 bis 14	6,0 bis 12
Nichtionisches Tensid C ³⁾	0,5 bis B	1,0 bis 7,0	1,0 bis 7,0	2,0 bis 6,0
Bleichaktivator	0 bis 8	0 bis 8	0 bis 8	2,0 bis 6,0
Bleichkatalysator	0 bis 5,0	0 bis 1,0	0 bis 1,0	0,0025 bis 1,0
Phosphonat	0 bis 8,0	1 bis 8,0	0 bis 8,0	0 bis 8,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

¹⁾ Copolymer A, umfassend - Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren - Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren - Monomere aiii) der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, 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
²⁾ Copolymer B, umfassend - Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren - Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
³⁾ nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der - R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder-Alkenylrest steht; - R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen, - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

[0082] Ein optionaler Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel sind neben den Farb- und Duftstoffen, die Enzyme, welche zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. 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 vor-

zugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-8} 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.

[0083] 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.

[0084] 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.* A7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0085] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden 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 Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipase, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0086] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Kyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0087] 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 (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) 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 Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0088] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören 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 versetzt.

[0089] 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.

[0090] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0091] 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.

[0092] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0093] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittel

- a) hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend - Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren

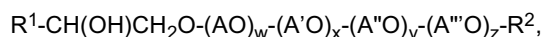
EP 2 364 351 B1

- Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- Monomere aiii) 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

b) nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend

- Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
- Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

c) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können,

d) Citrat und/oder Citronensäure

e) Natriumpercarbonat

f) Bleichkatalysator und/oder Bleichaktivator

g) Phosphonat

h) Enzym

[0094] Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 5 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5,0 bis 60	10 bis 50	10 bis 50	15 bis 40
Carbonat	5,0 bis 50	5,0 bis 50	10 bis 40	15 bis 30
Natriumpercarbonat	1,0 bis 20	2,0 bis 15	2,0 bis 15	4,0 bis 12
Copolymer A	1,0 bis 12	2,0 bis 10	2,0 bis 10	3,0 bis 8,0
Copolymer B	2,0 bis 16	4,0 bis 14	4,0 bis 14	6,0 bis 12
Nichtionisches Tensid C	0,5 bis 8	1,0 bis 7,0	1,0 bis 7,0	2,0 bis 6,0
Bleichaktivator	0 bis 8	0 bis 8	0 bis 8	2,0 bis 6,0
Bleichkatalysator	0 bis 5,0	0 bis 1,0	0 bis 1,0	0,0025 bis 1,0
Phosphonat	0 bis 8,0	1 bis 8,0	0 bis 8,0	0 bis 8,0
Enzym-Zubereitung(en)	0,1 bis 12	0,1 bis 12	0,5 bis 8,0	0,5 bis 8,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0095] Ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines erfindungsge-

mäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung, 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.

[0096] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

[0097] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Klarspüleigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

[0098] Die in bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens pro Reinigungsgang eingesetzte Menge erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt 12 bis 26 g, vorzugsweise 14 bis 24 g und insbesondere 16 bis 22 g.

[0099] Wie eingangs ausgeführt zeichnen sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel durch hervorragende Klarspüleigenschaften aus. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Vermeidung der Belagsbildung auf Glas- oder Kunststoffoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen.

Ein letzter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Verminderung der Belagsbildung auf Glasoberflächen oder Kunststoffoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen.

Patentansprüche

1. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren, Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren und Monomere aiii) 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,

b) nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren und Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren,

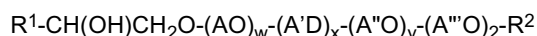
c) nichtionisches Tensid C,

d) 5 bis 60 Gew.-% Citrat und Citronensäure.

2. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des Copolymers A 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% beträgt.

3. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des Copolymers B 2 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 14 Gew.-% und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

4. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein nichtionisches Tensid C der allgemeinen Formel



enthält, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

EP 2 364 351 B1

- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

5 5. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids C 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-% beträgt.

10 6. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat und Citronensäure enthält.

15 7. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

8. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend

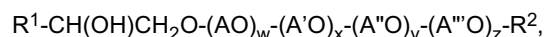
a) 2 bis 10 Gew.-% hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend

- 20
- Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
 - Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
 - Monomere aiii) der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, 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
- 25

b) 4 bis 14 Gew.-% nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend

- 30
- Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
 - Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

c) 1 bis 7 Gew.-% nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



in der

- 40
- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
 - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.
- 45

d) 10 bis 50 Gew.-% Citrat und Citronensäure

e) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

50 9. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, umfassend

a) hydrophob modifiziertes Copolymer A, umfassend

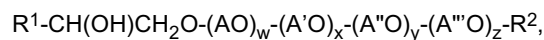
- 55
- Monomere ai) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
 - Monomere aii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
 - Monomere aiii) der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, 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

Kohlenstoffatomen steht

b) nicht hydrophob modifiziertes Copolymer B, umfassend

- Monomere bi) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
- Monomere bii) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

c) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

d) Citrat und/oder Citronensäure

e) Natriumpercarbonat

f) Bleichkatalysator und/oder Bleichaktivator

g) phosphonat

h) Enzym

10. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz maschineller Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

12. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verminderung der Belagsbildung auf Glasoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen.

13. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verminderung der Belagsbildung auf Kunststoffoberflächen beim maschinellen Geschirrspülen.

Claims

1. A phosphate-free automatic dishwasher detergent, containing a builder, bleaching agent, and in addition

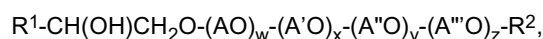
- a) hydrophobically modified copolymer A, comprising monomers ai) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids, monomers aii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids and monomers aiii) of the general formula $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in which R¹ to R³ represent, independently of one another, -H, -CH₃ or -C₂H₅, X represents an optionally present spacer group which is selected from -CH₂-, -C(O)O- and -C(O)-NH-, and R⁴ represents a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 22 carbon atoms or an unsaturated, preferably aromatic functional group having 6 to 22 carbon atoms,
- b) non-hydrophobically modified copolymer B, comprising monomers bi) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids and monomers bii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids,
- c) non-ionic surfactant C,
- d) 5 to 60 wt.% citrate and citric acid.

2. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to claim 1, **characterized in that** the percentage by weight of copolymer A is 1 to 12 wt.%, preferably 2 to 10 wt.% and in particular 3 to 8 wt.%.

3. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in**

that the percentage by weight of copolymer B is 2 to 16 wt.%, preferably 4 to 14 wt.% and in particular 6 to 12 wt.%.

4. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains a non-ionic surfactant C of the general formula



in which

- R¹ represents a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₄ alkyl functional group or alkenyl functional group;
- R² represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms;
- A, A', A'' and A''' represent, independently of one another, a functional group from the group -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-,
- w, x, y and z represent values between 0.5 and 120, it being also possible for x, y and/or z to be 0.

5. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the percentage by weight of non-ionic surfactant C is 0.5 to 8 wt.%, preferably 1 to 7 wt.% and in particular 2 to 6 wt.%.

6. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it preferably contains 10 to 50 wt.%, and in particular 15 to 40 wt.%, citrate and citric acid.

7. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it preferably contains 1 to 20 wt.%, preferably 2 to 15 wt.% and in particular 4 to 12 wt.%, sodium percarbonate.

8. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, comprising

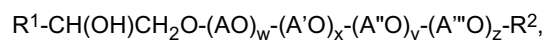
a) 2 to 10 wt.% hydrophobically modified copolymer A, comprising

- monomers ai) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids
- monomers aii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids
- monomers aiii) of the general formula R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in which R¹ to R³ represent, independently of one another, -H, -CH₃ or -C₂H₅, X represents an optionally present spacer group selected from -CH₂-, -C(O)O and -C(O)-NH-, and R⁴ represents a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 22 carbon atoms or an unsaturated, preferably aromatic functional group having 6 to 22 carbon atoms

b) 4 to 14 wt.% non-hydrophobically modified copolymer B, comprising

- monomers bi) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids
- monomers bii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids

c) 1 to 7 wt.% non-ionic surfactant of the general formula



in which

- R¹ represents a straight-chain or branched saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₄ alkyl functional group or alkenyl functional group;
- R² represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms;
- A, A', A'' and A''' represent, independently of one another, a functional group from the group -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-
- w, x, y and z represent values between 0.5 and 120, it being also possible for x, y and/or z to be 0.

d) 10 to 50 wt.% citrate and citric acid

e) 2 to 15 wt.% sodium percarbonate.

9. The phosphate-free automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, comprising

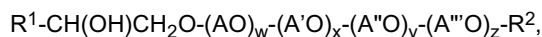
a) hydrophobically modified copolymer A, comprising

- monomers ai) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids
- monomers aii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids
- monomers aiii) of the general formula $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in which R^1 to R^3 represent, independently of one another, -H, -CH₃ or -C₂H₅, X represents an optionally present spacer group selected from -CH₂-, -C(O)O- and -C(O)-NH-, and R^4 represents a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 22 carbon atoms or an unsaturated, preferably aromatic functional group having 6 to 22 carbon atoms

b) non-hydrophobically modified copolymer B, comprising

- monomers bi) from the group of mono- or polyunsaturated sulfonic acids
- monomers bii) from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids

c) non-ionic surfactant of the general formula



in which

- R^1 represents a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₄ alkyl functional group or alkenyl functional group;
- R^2 represents a linear or branched hydrocarbon functional group having 2 to 26 carbon atoms;
- A, A', A'' and A''' represent, independently of one another, a functional group from the group -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃);
- w, x, y and z represent values between 0.5 and 120, it being also possible for x, y and/or z to be 0.

- d) citrate and/or citric acid
- e) sodium percarbonate
- f) bleach catalyst and/or bleach activator
- g) phosphonate
- h) enzyme

10. A method for cleaning dishes in a dishwasher using an automatic dishwasher detergent according to one of the claims 1 to 9.

11. The method according to claim 10, **characterized in that**, in the course of the cleaning process, no additional water softener and no additional rinse aid is metered into the interior of the dishwasher.

12. The use of an automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 8 for reducing the formation of scale on glass surfaces during automatic dishwashing.

13. The use of an automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 8 for reducing the formation of scale on plastics surfaces during automatic dishwashing.

Revendications

1. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate, contenant un adjuvant de détergence, des agents de blanchiment, et en plus

- a) un copolymère à modification hydrophobe A, comprenant des monomères ai) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés, des monomères aii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés, et des monomères aiii) de formule générale $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, dans laquelle R^1 à R^3 représentent, indépendamment les uns des autres, -H, -CH₃ ou -C₂H₅, X représente un groupe espaceur optionnel,

sélectionné parmi $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ et $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, et R^4 représente un radical alkyle saturé à chaîne droite ou ramifié comportant 2 à 22 atomes de carbone ou un radical insaturé, de préférence aromatique, comportant 6 à 22 atomes de carbone,

b) un copolymère sans modification hydrophobe B, comprenant des monomères bi) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés et des monomères bii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés,

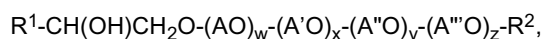
c) un tensioactif non ionique C,

d) 5 à 60 % en poids de citrate et d'acide citrique.

2. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la part en poids du copolymère A représente 1 à 12 % en poids, de préférence 2 à 10 % en poids et en particulier 3 à 8 % en poids.

3. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la part en poids du copolymère B représente 2 à 16 % en poids, de préférence 4 à 14 % en poids et en particulier 6 à 12 % en poids.

4. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** contient un tensioactif non ionique C de formule générale



dans laquelle

- R^1 représente un radical alkyle en C_{6-24} ou alcényle à chaîne droite ou ramifié, saturé ou une ou plusieurs fois insaturé ;

- R^2 représente un radical hydrocarbure linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ;

- A, A', A'' et A''' représentent, indépendamment les uns des autres, un radical du groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$,

- w, x, y et z représentent des valeurs comprises entre 0,5 et 120, x, y et/ou z pouvant aussi correspondre à 0.

5. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce que** la part en poids du tensioactif non ionique C représente 0,5 à 8 % en poids, de préférence 1 à 7 % en poids et en particulier 2 à 6 % en poids.

6. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** contient de préférence 10 à 50 % en poids et en particulier 15 à 40 % en poids de citrate et d'acide citrique.

7. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisé en ce qu'il** contient 1 à 20 % en poids, de préférence 2 à 15 % en poids et en particulier 4 à 12 % en poids de percarbonate de sodium.

8. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant

a) 2 à 10 % en poids d'un copolymère à modification hydrophobe A, comprenant

- des monomères ai) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés

- des monomères aii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés

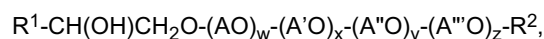
- des monomères aiii) de formule générale $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$, dans laquelle R^1 à R^3 représentent, indépendamment les uns des autres, $-\text{H}$, CH_3 ou $-\text{C}_2\text{H}_5$, X représente un groupe espaceur optionnel, sélectionné parmi $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ et $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, et R^4 représente un radical alkyle saturé à chaîne droite ou ramifié comportant 2 à 22 atomes de carbone ou un radical insaturé, de préférence aromatique, comportant 6 à 22 atomes de carbone

b) 4 à 14 % en poids d'un copolymère sans modification hydrophobe B comprenant

- des monomères bi) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés

- des monomères bii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés

c) 1 à 7 % en poids d'un tensioactif non ionique de formule générale



dans laquelle

- R¹ représente un radical alkyle en C₆₋₂₄ ou alcényle à chaîne droite ou ramifié, saturé ou une ou plusieurs fois insaturé ;
- R² représente un radical hydrocarbure linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ;
- A, A', A'' et A''' représentent, indépendamment les uns des autres, un radical du groupe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y et z représentent des valeurs comprises entre 0,5 et 120, x, y et/ou z pouvant aussi correspondre à 0.

d) 10 à 50 % en poids de citrate et d'acide citrique

e) 2 à 15 % en poids de percarbonate de sodium.

9. Détergent pour lave-vaisselle sans phosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant

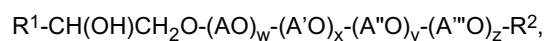
a) un copolymère à modification hydrophobe A comprenant

- des monomères ai) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés
- des monomères aii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés
- des monomères aiii) de formule générale R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, dans laquelle R¹ à R³ représentent, indépendamment les uns des autres, -H, CH₃ ou -C₂H₅, X représente un groupe espaceur optionnel, sélectionné parmi -CH₂-, -C(O)O- et -C(O)-NH-, et R⁴ représente un radical alkyle saturé à chaîne droite ou ramifié comportant 2 à 22 atomes de carbone ou un radical insaturé, de préférence aromatique comportant 6 à 22 atomes de carbone,

b) un copolymère sans modification hydrophobe B, comprenant

- des monomères bi) du groupe des acides sulfoniques une ou plusieurs fois insaturés
- des monomères bii) du groupe des acides carboxyliques une ou plusieurs fois insaturés

c) un tensioactif non ionique C de formule générale



dans laquelle

- R¹ représente un radical alkyle en C₆₋₂₄ ou alcényle à chaîne droite ou ramifié, saturé ou une ou plusieurs fois insaturé ;
- R² représente un radical hydrocarbure linéaire ou ramifié comportant 2 à 26 atomes de carbone ;
- A, A', A'' et A''' représentent, indépendamment les uns des autres, un radical du groupe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y et z représentent des valeurs comprises entre 0,5 et 120, x, y et/ou z pouvant aussi correspondre à 0.

d) du citrate et/ou de l'acide citrique

e) du percarbonate de sodium

f) un catalyseur de blanchiment et/ou un activateur de blanchiment

g) du phosphonate

h) une enzyme.

10. Procédé de lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle utilisant un détergent pour lave-vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Procédé selon la revendication 10 **caractérisé en ce qu'**aucun adoucisseur d'eau supplémentaire ni liquide de rinçage supplémentaire ne sont versés à l'intérieur du lave-vaisselle au cours du procédé de lavage.

EP 2 364 351 B1

12. Utilisation d'un détergent pour lave-vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 destinée à réduire la formation de dépôts sur les surfaces en verre lors du lavage de la vaisselle en machine.
- 5 13. Utilisation d'un détergent pour lave-vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 destinée à réduire la formation de dépôts sur les surfaces en matière synthétique lors du lavage de la vaisselle en machine.

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

- EP 662117 B1 **[0006]**
- EP 692020 B1 **[0006]**
- EP 906407 B1 **[0007]**
- EP 1113070 A2 **[0007]**
- DE 102007006630 A1 **[0008]**
- WO 2005090540 A1 **[0008]**
- WO 2006018107 A1 **[0008]**
- WO 2008017620 A **[0008]**
- DE 20019913 U1 **[0008]**
- US 6207780 B1 **[0008]**