(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 487 232 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.08.2012 Patentblatt 2012/33

(21) Anmeldenummer: **12166941.0**

(22) Anmeldetag: **03.04.2008**

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 *(2006.01)* ***C11D 11/00*** *(2006.01)*
C11D 3/20 *(2006.01)* ***C11D 3/34*** *(2006.01)*
C11D 3/28 *(2006.01)* ***C11D 3/36*** *(2006.01)*
C11D 3/00 *(2006.01)* ***C11D 3/32*** *(2006.01)*
C11D 3/22 *(2006.01)*

(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: **03.04.2007 DE 102007016389**
14.08.2007 DE 102007038482
21.05.2007 DE 102007023875

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
08735746.3 / 2 129 761

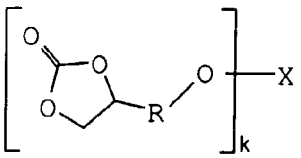
(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **Warkotsch, Nadine**
  81247 München (DE)
- **Kessler, Arnd**
  40789 Monheim am Rhein (DE)
- **Zipfel, Johannes**
  40593 Düsseldorf (DE)
- **Schiedel, Marc-Steffen**
  40597 Düsseldorf (DE)

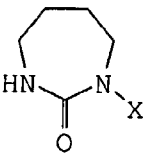
Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 07-05-2012 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Reinigungsmittel**

(57) Bei Mitteln zur maschinellen Reinigung von Geschirr sollte die nach deren Anwendung auftretende Bildung von Kalkflecken und -belägen vermieden werden bzw. die Trocknung des Geschirrs beschleunigt werden. Dies gelang durch den Einsatz einer Verbindung der allgemeinen Formeln IV oder V



IV



V.

EP 2 487 232 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung betrifft Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So soll das Geschirr nach der maschinellen Reinigung nicht nur 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] Nach dem maschinellen Geschirrspülen ist das Geschirr häufig noch naß. Wird das Geschirr dann nicht umgehend aus der Maschine entnommen und mit einem Küchentuch getrocknet, sondern in der Maschine stehen lassen, sind hässliche Kalkflecken auf dem Geschirr - insbesondere Plastikgeschirr - die Folge, die dann nur durch das Polieren des Geschirrs mit einem Tuch entfernt werden können. Für dieses Problem gibt es bisher keine befriedigende Lösung. Maschinelle Geschirrspülmittel beinhalten zwar üblicherweise sogenannte Klarspültenside, die das Bilden unansehnlicher Kalkflecken und Kalkbeläge verhindern sollen. Diese Klarspültenside wirken in der Regel an unterschiedlichen hydrophilen/hydrophoben Oberflächen unterschiedlich gut; insbesondere Plastikoberflächen sind aber meist kritisch und kommen oft immer noch mit Kalkflecken beziehungsweise -belägen aus der Maschine.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen oder bei deren Herstellung einsetzbare VorläuferVerbindungen vom Typ der reaktiven cylischen Carbonate und Harnstoffe bei Anwendung in einem maschinellen Geschirrspülmittel sowohl eine hervorragende Klarspülleistung bewirken als auch zu einer signifikant besseren Trocknung des Geschirrs führen.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein maschinelles Geschirrspülmittel, das eine Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung enthält, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):

$$-Y-A-(C=O)-A- \qquad (I),$$

wobei jedes A unabhänging ausgewählt wird aus S, O und NR^1,
Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, $-NR^2-$, $-(N^+R^2R^3)$-und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können,
R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und $-NR^2-$ enthalten kann,
R^2 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,
R^3 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,
oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,
und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz.

[0006] Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch Umsetzung von Diisocyanaten, Bis-Chlorameisensäureestern beziehungsweise -amiden oder Phosgen mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden. Um polymere Strukturen zu erhalten, weisen diese das Strukturelement Y aufweisenden Ausgangsverbindungen mindestens 2 der genannten funktionellen Gruppen auf. Als Endgruppen kommen Verbindungen in Betracht, die ansonsten dem Strukturelement Y entsprechen, aber nur monofunktionell sind.

[0007] Unter den bevorzugten Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen sind solche, die mindestens ein Strukturelement der Formel (II) oder (III) enthalten:

$$-A-Y-A-(CO)-O-Z-(CHOH)-Z-O-(CO)- \qquad (II),$$

$$-A-Y-A-(CO)-O-(CHCH_2OH)-Z-O-(CO)- \qquad (III),$$

in denen A und Y die oben genannten Bedeutungen haben und Z ausgewählt wird aus den zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten

mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Diese Strukturelemente können durch Ringöffnung von cyclischen Carbonaten (Kohlensäureestern von vicinalen Diolen) mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden.

[0008] Die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung weist vorzugsweise das Strukturelement der Formel (I) mehrmals hintereinander auf, wobei die mehrfach auftretenden sich jeweils entsprechenden Reste A bzw. Y bzw. Z bzw. R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 gleich oder verschieden sein können.

[0009] Der Begriff Säureadditionsverbindung bedeutet eine salzartige Verbindung, die durch Protonierung von basischen Gruppen im Molekül, wie insbesondere die gegebenenfalls vorhandenen Aminogruppen, beispielsweise durch Umsetzung mit anorganischen oder organischen Säuren erhalten werden kann. Die Säureadditionsverbindungen können als solche eingesetzt werden oder sich unter Anwendungsbedingungen der oben definierten Verbindungen gegebenenfalls bilden.

[0010] Falls die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung Gruppierungen $-(N^+R^2R^3)-$ enthält, sind übliche Gegenanionionen, wie beispielsweise Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, in die Ladungsneutralität gewährleistender Menge anwesend.

[0011] Beim in den Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen vorliegenden Polyorganosiloxan-Strukturelement handelt es sich vorzugsweise um die Struktur $-(SiR^4{}_{2O})_p-(SiR^4{}_2)-$, worin R^4 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstofffatomen ist, und p =1 bis 999 ist. Vorzugsweise enthalten die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen im Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der genannten Polyorganosiloxan-Strukturelemente. Bevorzugt ist R^4 ein geradkettiger oder cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter oder aromatischer C_1- bis C_{20}-, insbesondere C_1-bis C_9-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und p ist insbesondere 1 bis 199, besonders bevorzugt 1 bis 99. In einer bevorzugten Ausführungsform sind alle Reste R^4 gleich.

[0012] Bevorzugte erfindungsgemäß verwendete Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen sind linear, das heißt dort sind alle Y-Einheiten im Strukturelement der Formel (I) jeweils zweiwertige Reste. Erfindungsgemäß sind aber auch verzweigte Verbindungen umfasst, worin wenigstens einer der Reste Y drei- oder mehrwertig, bevorzugt vierwertig ist, so dass sich verzweigte Strukturen mit linearen Wiederholungsstrukturen aus Strukturelementen der Formel (I) ausbilden.

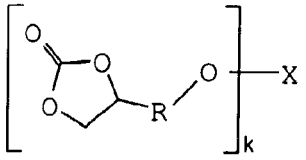
[0013] In einer weiteren Ausführungsform weist in der erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung $-NR^2-$ und/oder mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung $-(N^+R^2R^3)-$ auf. R^2 und R^3 sind dabei vorzugsweise Methylgruppen.

[0014] Eine weitere Ausführungsform betrifft das mehrfache regelmäßige Auftreten von -O-Gruppierungen in mindestens einer der Einheiten Y, R^1, R^2 und/oder R^3 gemäß Strukturelement der Formel (I), vorzugsweise in Form von Oligoethoxy- und/oder Oligopropoxygruppen, wobei deren Oligomerisierungsgrade vorzugsweise im Bereich von 2 bis 60 liegen.

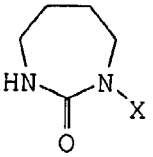
[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind in mindestens einer der Einheiten Y, R^1, R^2 und/oder R^3 gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethylenimingruppen vorhanden, deren Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 10 bis 15 0000 liegen.

[0016] Reaktive cylische Carbonate und Harnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Umsetzung mit polymeren Substraten sind in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/058863 beschrieben. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass nicht nur aus diesen zugängliche Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen der oben genannten Art die Klarspülleistung und auch die Trocknung verbessern, sondern auch die reaktiven cylischen Carbonate und Harnstoffe selbst beziehungsweise aus diesen durch Umsetzung mit polymeren Substraten erhältliche Polymere den gewünschen Effekt aufweisen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formeln IV oder V,



IV



V

worin
R für C_1-C_{12}-Alkylen steht;
k für eine Zahl größer als 0 steht,
X für CO-CH=CH_2, CO-C(CH_3)=CH_2, CO-O-Aryl, C_2-C_6-Alkylen-SO_2-CH=CH_2, oder CO-NH-R^1 steht; und R^1 für C_1-C_{30}-Alkyl, C_1-C_{30}-Halogenalkyl, C_1-C_{30}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Alkyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, C_1-C_6-Alkylcarbonyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, Amino-C_1-C_{30}-alkyl, Mono- oder Di(C_1-C_6-alkyl)amino-C_1-C_{30}-alkyl, Ammonio-C_1-C_{30}-alkyl, Polyoxyalkylen-C_1-C_{30}-alkyl, Polysiloxanyl-C_1-C_{30}-alkyl, (Meth)acryloyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, Sulfono-C_1-C_{30}-alkyl, Phosphono-C_1-C_{30}-alkyl, Di(C_1-C_6-alkyl)-phosphono-C_1-C_{30}-alkyl, Phosphonato-C_1-C_{30}-alkyl, Di(C_1-C_6-alkyl)phosphonato-C_1-C_{30}-alkyl oder einen Saccharidrest steht, wobei in Formel I X diese Bedeutung nur dann hat, wenn k für 1 steht, oder X für

(i) den Rest eines Polyamins, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen gebunden ist, oder
(ii) ein polymeres Gerüst, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-, NH-C_2-C_6-Alkylen-O(CO)- oder (CO)-O-C_2-C_6-Alkylen-O(CO)-Gruppen gebunden ist, oder
(iii) ein polymeres Gerüst, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-Polysiloxanyl-C_1-C_{30}-alkyl-Gruppen gebunden ist,

steht, wenn k für eine Zahl von mehr als 1 steht,
und/oder ein Polymer, welches erhältlich ist durch Umsetzung eines polymeren Substrates, das über funktionelle Gruppen verfügt, welche unter Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt sind, mit einer Verbindung der allgemeinen Formeln IV oder V.

[0018] Zu den im Zusammenhang mit dem letztgenannten Aspekt der Erfindung geeigneten polymeren Substraten gehören insbesondere Polyvinylalkohole, Polyalkylenamine wie Polyethylenimine, Polyvinylamine, Polyallylamine, Polyethylenglykole, Chitosan, Polyamid-Epichlorhydrin-Harze, Polyaminostyrole, mit Aminoalkylgruppen terminal oder als Seitengruppe substituierte Polysiloxane wie Polydimethylsiloxane, Peptide, Polypeptide, und Proteine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte polymere Substrate werden ausgewählt aus
Polyethyleniminen mit Molgewichten im Bereich von 5 000 bis 100 000, insbesondere 15 000 bis 50 000,
Verbindungen der Formel NH_2-[CH_2]$_m$-[$Si(CH_3)_2O$]$_n$-$Si(CH_3)_2$-[CH_2]$_o$-R', wobei m = 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 ist, wobei n = 1 bis 50, bevorzugt 30 bis 50 ist, wobei o = 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 ist und wobei R' = H, C_{1-22}-Alkyl, eine Amino-oder Ammonium-Gruppe ist, und/oder
Verbindungen der Formel NH_2-[$CH(CH_3)$-CH_2O]$_l$-[CH_2-CH_2O]$_m$-[CH_2-$CH(CH_3)O$]$_n$-R", wobei l, m und n unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 50 sind mit der Maßgabe, dass die Summe l+m+n = 5 bis 100, insbesondere 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 20 ist, und R" = H, eine C_{1-22}-Alkyl-, C_{1-22}-Aminoalkyl- oder C_{1-22}-Ammoniumalkyl-Gruppe ist, und deren Mischungen.

[0019] Unter den Polymeren sind solche bevorzugt, welche durch Umsetzung des polymeren Substrates mit einer Verbindung der allgemeinen Formeln IV mit k = 1 oder V erhältlich sind. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymere, welche durch Umsetzung des polymeren Substrates mit bezogen auf dessen Gehalt an Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen gleichen molaren Mengen an Verbindung der allgemeinen Formeln IV mit k=1 oder V erhältlich sind.

[0020] Die Verbindung der Formel IV wird vorzugsweise ausgewählt aus

4-Phenyloxycarbonyloxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan,
4-(4-Phenyloxycarbonyloxy)butyl-2-oxo-1,3-dioxolan,
2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylacrylat,
2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat,
4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylacrylat,

4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylmethacrylat und
4-(Vinylsulfonylethyloxy)-butyl-2-oxo-1,3-dioxolan.

[0021] Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% an derartigem hier beschriebenem Wirkstoff (die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung, das reaktive cylische Carbonat oder der reaktive cylische Harnstoff beziehungsweise das aus letzteren durch Umsetzung mit einem polymeren Substrat erhältliche Polymer).

[0022] Erfindungsgemäße Mittel können darüberhinaus sämtliche in solchen Mitteln herkömmlich enthaltenden Inhaltsstoffe, insbesondere Gerüststoff(e), Bleichmittel und Tensid(e), aufweisen, sofern sie bei Lagerung und/oder Anwendung des Mittels nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken.

[0023] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise nichtionisches Tensid, darunter insbesondere nichtionische Tenside der allgemeinen Formel
R^6-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A''O)_y$-$(A'''O)_z$-R^7, in der
R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
R^7 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 -CH_2CH_2, -CH_2CH_2-CH_2, -CH_2-CH(CH_3), -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2, -CH_2-CH(CH_3)-CH_2-, -CH_2-CH(CH_2-CH_3) stehen,
w, x, y und z unabhängig voneinander für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0024] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel weisen einen Gewichtsanteil an nichtionischem Tensid von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% auf.

[0025] Als besonders vorteilhaft in Bezug auf die Reinigungs- und Klarspülleistung haben sich nichtionische Tenside der allgemeinen Formel R^6-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-R^7 erwiesen, in der R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
R^7 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; A, und A' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
CH_2CH_2, -CH_2CH_2-CH_2, -CH_2-CH(CH_3) stehen, und
w und x unabhängig voneinander für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen.

[0026] Besonders bevorzugt werden dabei maschinelle Geschirrspülmittel, in denen das nichtionische Tensid die allgemeine Formel R^6-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w(A'O)_xR^7$ aufweist, in der
R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
R^7 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; A für einen Rest CH_2CH_2 und A' für einen Rest -CH_2CH_2-CH_2 oder -CH_2-CH(CH_3) steht, und
w für Werte zwischen 2 und 40 steht, während x für Werte zwischen 0,5 und 2 steht.

[0027] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform weist das nichtionische Tensid die allgemeine Formel R^6-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-R^7 auf, in der
R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
R^7 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2, -CH_2CH_2-CH_2, -CH_2-CH(CH_3) steht, und
w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0028] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Alkoxylierungsgrade beziehungsweise Ethoxylierungsgrade der genannten nichtionischen Tenside 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.

[0029] Die genannten nichtionischen Tenside können 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.

[0030] Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäß bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Phosphate, Silikate, Carbonate und organische Cobuilder.

[0031] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und weitere organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfol-

gend beschrieben.

[0032] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, 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 milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0033] Eine Ausführungsform bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel enthält als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, die 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-% Citrat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0034] Mit Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na_2O : SiO_2 von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0035] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten 2 bis 15 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% Silikat(e).

[0036] 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.

[0037] Falls dies aus ökologischen Gründen unbedenklich ist, können als Gerüststoffe auch die bekannten Alkaliphosphate, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, eingesetzt werden. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium-und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4, existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 60°C) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm^{-3}). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4, ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt 253°C (Zersetzung unter Bildung von $(KPO_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4, ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol (Dichte 2,066 gcm^{-3}, Wasserverlust bei 95°C), 7 Mol (Dichte 1,68 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 48°C unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 35°C unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100°C wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm^{-3} aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt von 1340°C und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 988°C, auch 880°C angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 94°C unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200°C oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der

1%igen Lösung bei 25°C 10,4 beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]$_n$-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60°C ca. 20 g, bei 100°C rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100°C entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5, 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert: $(NaPO_3)_3 + 2\ KOH \rightarrow Na_3K_2P_3O_{10} + H_2O$

[0038] Diese sind genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat können eingesetzt werden.

[0039] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-% bis 50 Gew.-% Phosphat. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen enthält es 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% Citrat und ist phosphatfrei oder enthält 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Phosphat.

[0040] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0041] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0042] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel. 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 persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0043] 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.

[0044] Maschinelle Geschirrspülmittel, die 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0045] Als Bleichmittel können gewünschtenfalls auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0046] 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 Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0047] 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.

[0048] Zusätzlich zu derartigen konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise 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.

[0049] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als 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 $[Mn^{III}_2(_{\mu}\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = $OC(O)CH_3$).

[0050] Maschinelle Geschirrspülmittel, die 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 (Me_3-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_4-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0051] 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 Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0052] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich einen Komplexbildner, vorzugsweise eine Phosphonsäure beziehungsweise ein Phosphonat und/oder eine Aminocarbonsäure, unter diesen vorzugsweise Methylgylcindiessigsäure (MGDA) und/oder Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

[0053] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure) (DTPMP). 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.

[0054] Ein 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.

[0055] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0056] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können gewünschtenfalls auch zwei oder mehr unterschied-

liche Phosphonate und/oder Aminicarbonsäuren enthalten. Besonders bevorzugt werden solche maschinellen Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate sowohl 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) als auch Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von HEDP zu DTPMP zwischen 20:1 und 1:20, vorzugsweise zwischen 15:1 und 1:15 und insbesondere zwischen 10:1 und 1:10 beträgt.

[0057] Der Gewichtsanteil dieser Komplexbildner, insbesondere die Summe der Gewichtsanteile von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Methylglycindiessigsäure (MGDA) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Phosphonat.

[0058] Neben diesen Inhaltsstoffen enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Polymere, der Enzyme, der Korrosionsinhibitoren sowie Duft- und/oder Farbstoffe.

[0059] Zur Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere zählen beispielsweise die als Enthärter wirksamen Polymere und Klarspülpolymere, die gewünschtenfalls zusätzlich zu dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff eingesetzt werden können. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0060] Bevorzugt handelt es sich bei dem gegebenenfalls anwesenden zusätzlichen Klarspülpolymer um ein Copolymer, umfassend Monomere aus mindestens zweien der nachfolgenden Gruppen der

i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^8(R^9)C=C(R^{10})COOH$, in der R^8 bis R^{10} 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^{11}(R^{12})C=C(R^{13})-X-R^{14}$, in der R^{11} bis R^{13} 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^{14} 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

iii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere der allgemeinen Formel $R^{15}(R^{16})C=C(R^{17})-X'-SO_3H$, in der R^{15} bis R^{17} 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 $-COOR^{18}$ steht, wobei R^{18} ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X' für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit k = 1 bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

iv) weiteren ionischen und/oder nichtionogenen Monomere.

[0061] In den Polymeren können die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. das acide Wasserstoffatom der Säuregruppe kann in einigen oder allen Säuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0062] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

[0063] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen beziehungsweise Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinylessingsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylp-

hosphonsäuren. Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0064] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0065] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel

$$H_2C=(CR^{19})\text{-}(CH_2)_x\text{-}(N^+R^{20}R^{21})\text{-}(CH_2)_y\text{-}(CR^{22})=CH_2\ G$$

bei der R^{19} und R^{22} unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^{20} und R^{21} unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. G^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

[0066] Bevorzugte Reste R^{19} und R^{22} in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$. Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^{19} und R^{22} für H stehen, R^{20} und R^{21} für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind.

[0067] Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0068] Zur Steigerung der Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0069] 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.

[0070] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus B. amyloliquefaciens, aus B. stearothermophilus, aus Aspergillus niger und A. oryzae sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus B. agaradherens (DSM 9948) hervorzuheben.

[0071] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus Fusarium solani pisi und Humicola insolens isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus Pseudomonas mendocina und Fusarium solanii isoliert worden sind.

[0072] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden.

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

[0073] 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).

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0077] 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.

[0078] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0079] Zusammenfassend werden erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die neben dem erfindungsgemäßen Wirkstoff

a) 35 bis 50 Gew.-% Phosphat oder 15 bis 45 Gew.-% Citrat
b) 2 bis 8 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
c) 4 bis 16 Gew.-% Polymer(e)
d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
e) 1 bis 6 Gew.-% Enzym

umfassen.

[0080] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0081] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0082] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3

Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierter Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0083] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden.

[0084] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

[0085] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

[0086] Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

[0087] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 μm und 1600 μm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 μm und 1200 μm.

[0088] Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

[0089] Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder - hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

[0090] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0091] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0092] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in fester oder flüssiger Form konfektioniert aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0093] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0094] Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, werden besonders bevorzugt.

[0095] Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedlichen Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0096] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 6 g und 30 g, bevorzugt zwischen 14 g und 26 g und insbesondere zwischen 15 g und 22 g auf.

[0097] Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 ml und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 ml und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

[0098] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0099] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung beziehungsweise der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Klarspüler und kein zusätzlicher Wasserenthärte in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

[0100] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Klarspülwirkung sowie eine verbesserte Trocknungswirkung aus. Die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels als Klarspülmittel beim maschinellen Geschirrspülen sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels als Trocknungsbeschleuniger beim maschinellen Geschirrspülen sind daher weitere Gegenstände der vorliegenden Anmeldung.

Beispiele

[0101] Angeschmutztes Geschirr wurde in einer Geschirrspülmaschine mit 21 g eines handelsüblichen Phosphathaltigen Maschinengeschirrspülmittels V1 beziehungsweise 21 g des Phosphat-freien Maschinengeschirrspülmittels V2 beziehungsweise der gleichen Menge jeweils der erfindungsgemäß zusammengesetzten Mittel E1 bis E4 bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült.

[0102] Die Zusammensetzung (Angabe jeweils in Gew.-%) der eingesetzten Geschirrspülmittel kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Zusammensetzung	V1	E1	E2	V2	E3	E4
Phosphat	33	33	33	-	-	-
Citrat	-	-	-	23	23	23
Phosphonat	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Copolymer	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Soda	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Natriumpercarbonat	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4

(fortgesetzt)

Zusammensetzung	V1	E1	E2	V2	E3	E4
Protease/Amylase Granulat	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Nichtionisches Tensid	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Wirkstoff I	-	2,0	-	-	2,0	-
Wirkstoff II	-	-	2,0	-	-	2,0
Sonstige	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

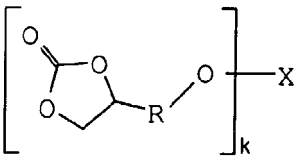
[0103] Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes (aus Plastik, Glas, Porzellan und Edelstahl) wurde anhand der folgendenden Bewertungsskalen beurteilt:

Bewertungsskala Klarspülen: 10 = keine Tropfenbildung bis 0 = starke Tropfenbildung.
Bewertungsskala Trocknung: 0 = keine Tropfen bis 6 = mehr als 5 Tropfen

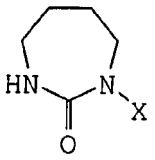
[0104] Es zeigte sich, dass die erfindungsgemäßen Rezepturen E1 und E2 gegenüber der Rezeptur V1 ohne erfindungsgemäßen Wirkstoff zu einer signifikanten Verminderung der Kalkbelagsbildung ebenso wie der Verbesserung der Trocknung insbesondere des Plastikgeschirrs führen. Die erfindungsgemäßen Rezepturen E3 und E4 führten gegenüber der Rezeptur V2 ohne erfindungsgemäßen Wirkstoff zu einer signifikanten Verminderung der Kalkbelagsbildung und zu einer Verbesserung der Trocknung insbesondere des Plastikgeschirrs führen.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Verbindung der allgemeinen Formeln IV oder V,



IV



V

worin
R für C_1-C_{12}-Alkylen steht;
k für eine Zahl größer als 0 steht,
X für CO-CH=CH_2, CO-C(CH_3)=CH_2, CO-O-Aryl, C_2-C_6-Alkylen-SO_2-CH=CH_2, oder CO-NH-R^1 steht; und R^1 für C_1-C_{30}-Alkyl, C_1-C_{30}-Halogenalkyl, C_1-C_{30}-Hydroxyalkyl, C_1-C_6-Alkyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, C_1-C_6-Alkylcarbonyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, Amino-C_1-C_{30}-alkyl, Mono- oder Di(C_1-C_6-alkyl)-amino-C_1-C_{30}-alkyl, Ammonio-C_1-C_{30}-alkyl, Polyoxyalkylen-C_1-C_{30}-alkyl, Polysiloxanyl-C_1-C_{30}-alkyl, (Meth)acryloyloxy-C_1-C_{30}-alkyl, Sulfono-C_1-C_{30}-alkyl, Phosphono-C_1-C_{30}-alkyl, Di(C_1-C_6-alkyl)phosphono-C_1-C_{30}-alkyl, Phosphonato-C_1-C_{30}-alkyl, Di(C_1-C_6-alkyl)phosphonato-C_1-C_{30}-alkyl oder einen Saccharidrest steht, wobei in Formel I X diese Bedeutung nur dann hat, wenn k für 1 steht, oder
X für

(i) den Rest eines Polyamins, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen gebunden ist, oder
(ii) ein polymeres Gerüst, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-, NH-C_2-C_6-Alkylen-O(CO)- oder (CO)-O-C_2-C_6-Alkylen-O(CO)-Gruppen gebunden ist, oder

(iii) ein polymeres Gerüst, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-Polysiloxanyl-C_1-C_{30}-alkyl-Gruppen gebunden ist,

steht, wenn k für eine Zahl von mehr als 1 steht,
und/oder ein Polymer enthält, welches erhältlich ist durch Umsetzung eines polymeren Substrates, das über funktionelle Gruppen verfügt, welche unter Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt sind, mit einer Verbindung der allgemeinen Formeln IV oder V.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R^6-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A"O)_y$-$(A"'O)_z$-R^7, in der
R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
R^7 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 $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
w, x, y und z unabhängig voneinander für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können,
enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% nichtionisches Tensid und/oder bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-% bis 50 Gew.-% Phosphat enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% Citrat enthält und phosphatfrei ist oder 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Phosphat enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein zusätzliches Klarspülpolymer enthält, ausgewählt aus den Copolymeren, umfassend Monomere aus mindestens zweien der nachfolgenden Gruppen der

i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^8(R^9)C=C(R^{10})COOH$, in der R^8 bis R^{10} 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 wie vorstehend definiert oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
ii) Monomere der allgemeinen Formel
$R^{11}(R^{12})C=C(R^{13})$-X-$R^{14}$, in der R^{11} bis R^{13} 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^{14} 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
iii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere der allgemeinen Formel $R^{15}(R^{16})C=C(R^{17})$-X'-$SO_3H$, in der R^{15} bis R^{17} 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 $-COOR^{18}$ steht, wobei R^{18} ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X' für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$- und -C(O)-NH-$CH(CH_2CH_3)$-.
iv) weiteren ionischen und/oder nichtionogenen Monomere.

7. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz maschineller Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Klarspülmittel und/oder als Trocknungsbeschleuniger beim maschinellen Geschirrspülen.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 16 6941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 2005/058863 A (DEUTSCHES WOLLFORSCHINST [DE]; KEUL HELMUT [DE]; MOELLER MARTIN [DE];) 30. Juni 2005 (2005-06-30)	1,2	INV. C11D3/37 C11D11/00
A	* das ganze Dokument *	3-8	C11D3/20 C11D3/34
A	WO 2006/127882 A (DOW CORNING [US]; GENENCOR INT [US]; CARRILLO FERNANDO VAZQUEZ [US]; C) 30. November 2006 (2006-11-30) * Ansprüche *	1-8	C11D3/28 C11D3/36 C11D3/00 C11D3/32 C11D3/22

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C11D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	7. Juni 2012	Neys, Patricia

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 12 16 6941

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

07-06-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005058863 A	30-06-2005	EP 1541568 A1	15-06-2005
		EP 1692126 A1	23-08-2006
		JP 4866738 B2	01-02-2012
		JP 2007523057 A	16-08-2007
		US 2007092656 A1	26-04-2007
		WO 2005058863 A1	30-06-2005
WO 2006127882 A	30-11-2006	AT 486165 T	15-11-2010
		CN 101228311 A	23-07-2008
		CN 102418279 A	18-04-2012
		EP 1885939 A2	13-02-2008
		JP 2008545838 A	18-12-2008
		KR 20080021687 A	07-03-2008
		US 2008209645 A1	04-09-2008
		WO 2006127882 A2	30-11-2006

EPO FORM P0461

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

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

- WO 2005058863 A **[0016]**