

(19)



(11)

EP 3 325 596 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.07.2020 Patentblatt 2020/29

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

(21) Anmeldenummer: **16741023.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/067262

(22) Anmeldetag: **20.07.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/013158 (26.01.2017 Gazette 2017/04)

(54) **MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL ENTHALTEND BLEICHMITTEL UND POLYMERE**
AUTOMATIC DISHWASHER DETERGENT CONTAINING BLEACHING AGENT AND POLYMERS
LESSIVE LAVE-VAISSELLE CONTENANT DES AGENTS DE BLANCHIMENT ET DES POLYMÈRES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **23.07.2015 DE 102015213942**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.2018 Patentblatt 2018/22

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

(72) Erfinder:
• **VOCKENROTH, Inga Kerstin**
40597 Düsseldorf (DE)

- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
- **BLANK, Volker**
51375 Leverkusen (DE)
- **WEBER, Thomas**
41541 Dormagen (DE)
- **WRUBBEL, Noelle**
40591 Düsseldorf (DE)
- **DORRA, Klaus**
40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102008 060 470 DE-A1-102009 029 637
DE-A1-102013 225 591 DE-A1-102013 226 430

EP 3 325 596 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 Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel das eine verbesserte Reinigungsleistung insbesondere an bleichesensitiven Anschmutzungen zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

[0002] Das wichtigste Kriterium beim maschinellen Geschirrspülen ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche in Form von Lebensmittelresten in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden. Insofern besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit gesteigerter Reinigungsleistung. Zusätzlich ist ein genereller Trend aus Umweltschutzgründen beim maschinellen Geschirrspülen auf Phosphate zu verzichten zu beobachten. Es stellt sich somit das Problem, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, ohne dass die Reinigungsleistung beeinträchtigt wird.

[0003] Die deutsche Patentanmeldung DE 102013226430 A1 beschreibt phosphathaltige Geschirrspülmittel, welche Acrylatpolymer und Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer enthalten.

[0004] Die DE 102013225591 A1 offenbart maschinelle Geschirrspülmittel, die Acrylatpolymer und Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer, in Kombination mit spezifischen N-basierten Komplexbildnern aufweisen.

[0005] In der Offenlegungsschrift DE 102009029637 A1 werden maschinelle Geschirrspülmittel offenbart, die Acrylatpolymer und Sulfonsäuregruppenhaltiges Polymer aber keinen Bleichkatalysator enthalten.

[0006] Die DE 102008060470 A1 offenbart maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen zwei verschiedene Copolymere, umfassend Sulfonsäurehaltige Gruppen, in Kombination mit einem nichtionischen Tensid eingesetzt werden.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein, vorzugsweise phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, das eine gesteigerte Reinigungsleistung aufweist.

[0008] Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz bestimmter Polymere in maschinellen Geschirrspülmitteln, die ein Bleichmittel und einen Bleichkatalysator enthalten, überraschenderweise ohne Änderung der Bleichkatalysatormenge zu einer erhöhten Bleichleistung und daher einer verbesserten Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen führt.

[0009] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel, das weniger als 1 Gew.-% Phosphat enthält, enthaltend mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Bleichkatalysator, mindestens ein Homopolymer von einer α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und mindestens ein Copolymer enthaltend mindestens ein Sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und mindestens ein Monomer aus der Gruppe der α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wobei das mindestens eine Homopolymer und das mindestens eine Copolymer jeweils in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.

[0010] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere die Verwendung zur Verbesserung der Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

[0011] Schließlich richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel insbesondere zu dem Zweck, die Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen zu verbessern, zum Einsatz kommt.

[0012] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0013] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Bleichkatalysator" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichkatalysator, d.h. dass eine Art von Bleichkatalysator oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichkatalysatoren gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0014] Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

[0015] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht

werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

[0016] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine erste Phase eindeutig von der wenigstens einen zweiten Phase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine erste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr zweite Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0017] Die Phasen sind typischerweise räumlich voneinander getrennt. Das kann in verschiedenen Ausführungsformen derart erfolgen, dass sie, wenn eine oder beide der Phasen flüssige Phasen sind, die flüssige Phase in einem separaten, abgeschlossenen Bereich, beispielsweise der Kammer eines Pouches, von der anderen Phase getrennt vorliegt. Derartige Konfektionsformen sind im Stand der Technik bekannt. Bei festen Mitteln, d.h. Mitteln in denen beide Phasen Feststoffe sind, werden die beiden Phasen ebenfalls räumlich getrennt voneinander konfektioniert, beispielsweise in Form eines Mehrkammer-Pouches, wobei jede der Phasen in einer separaten Kammer vorliegt. Alternativ können die beiden Phasen im Fall von kompaktierten Mitteln, wie beispielsweise Tabs oder Tabletten, insbesondere mehrphasigen Tabs wie sie im Stand der Technik bekannt sind, räumlich direkt benachbart angeordnet sein und zwar in der Art, dass die Phasen separat formuliert sind und sich kontaktieren, aber nicht vermischen können.

[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

[0019] Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0020] Die erfindungsgemäß eingesetzten Homopolymere sind Homopolymere von α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0021] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist das Homopolymer daher eine Polyacrylsäure.

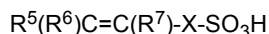
[0022] In den Polymeren können die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Carbonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Polymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0023] Die Molmasse der eingesetzten Homopolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Homopolymere, insbesondere die Polyacrylsäuren, Molmassen M_n von 1000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0024] Die erfindungsgemäßen Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

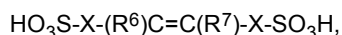
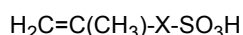
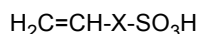
[0025] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug die oben beschriebenen ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Acrylsäure.

[0026] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ stehen, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0027] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0028] 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.

[0029] Auch in den Copolymeren können die Säuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfon- und/oder Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Säuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0030] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0031] In verschiedenen Ausführungsformen können die Copolymere neben den oben beschriebenen Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weitere Monomere enthalten, insbesondere ungesättigte Carbonsäureestergruppen-haltige Monomere. In solchen Terpolymeren sind die Carbonsäureestergruppen-haltigen Monomere beispielsweise solche der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOR⁴, in der R¹ bis R³ wie oben definiert sind und R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0032] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäureester sind Alkylester von Monocarbonsäuren wie der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind C₁₋₈ Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylacrylat.

[0033] Auch die Molmasse der eingesetzten Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen M_n von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen. Die Homopolymere und Copolymere werden jeweils in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt. Absolute Mengen liegen typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0 g/job. Das Massenverhältnis der Polymere zueinander, d.h. Homopolymer zu Copolymer, beträgt dabei in verschiedenen Ausführungsformen 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

[0034] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Polymerkombinationen, die wie oben definiert sind, die Eigenschaft, die Leistung von in dem Geschirrspülmittel enthaltenen Bleichkatalysatoren zu verbessern, und führen daher zu einer verbesserten Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen.

[0035] Dabei ist in der Regel unter der Verbesserung der Bleichkatalysatorleistung oder Verbesserung der Reinigungs-

oder Bleicheleistung zu verstehen, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel die Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere bleichesensitiven Anschmutzungen, auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine im Vergleich zu der Verwendung von Geschirrspülmitteln, die die erfindungsgemäßen Komplexbildner nicht enthalten, merklich verbessert ist.

[0036] Die Geschirrspülmittel können ferner weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

[0037] 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/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0038] Weitere 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.

[0039] Einsetzbare 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 Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Estern und Amiden, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die vorgenannten amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogranulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0041] Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche maschinelle Geschirrspülmittel, 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.

[0042] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf die Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise der 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.

[0043] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0044] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 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-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0045] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,05 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

[0046] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichmittel sind wasch- oder reinigungsaktive Substanzen. 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, Diperazelaensäure, Phthalimidopersäure 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. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel.

[0047] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzen Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzen 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.

[0048] Vorzugsweise ist das Bleichmittel in einer Menge von 1-35 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 2-30 Gew.-%, 3,5-25 Gew.-%, von 4-20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels, 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-% und insbesondere 4 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat enthält.

[0049] Besonders bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichkatalysator ausgewählt ist 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-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN), und/oder die Wasserstoffperoxidquelle Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat oder Natriumperboratmonohydrat oder eine Kombination hiervon ist. Ganz besonders bevorzugt ist der Bleichkatalysator ein Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), insbesondere $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$, oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) oder eine Mischung davon, und die Wasserstoffperoxidquelle Natriumpercarbonat. In den genannten Kombinationen liegen der Bleichkatalysator und die Wasserstoffperoxidquelle vorzugsweise in den vorstehend jeweils genannten Mengen vor.

[0050] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist TAED. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren 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.

[0051] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen weiteren Bestandteil, insbesondere mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Enzymen, Korrosionsinhibitoren und Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

[0052] Nachfolgend werden mögliche Inhaltsstoffe beschrieben, welche vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können.

[0053] Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Builder-

substanzen, kann von Vorteil sein.

[0054] Es wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

[0055] Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

[0056] Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Amino-tricarbonsäuren, Amino-tetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA)) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0057] Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0058] Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0059] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0060] Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0061] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0062] Bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet.

[0063] In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0064] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DT-

PMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0065] Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

[0066] Weitere besonders bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Amino-carbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Imino-disuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

[0067] Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

[0068] Als organische 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.

[0069] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0070] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0071] In bestimmten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

[0072] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0073] Die erfindungsgemäßen Mittel können Tenside enthalten, wobei zur Gruppe der Tenside die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt werden.

[0074] 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.

[0075] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde, 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.

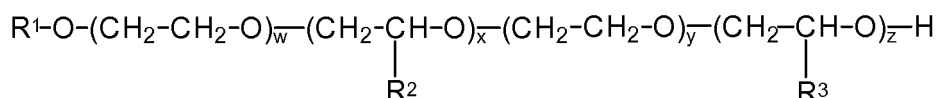
[0076] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0077] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0078] Eine Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0079] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyäthylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich durch gute Schaumkontrolle aus.

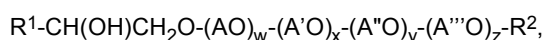
[0080] Geeignete Niotenside sind solche, welche alternierende Äthylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen 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.

Davon sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Äthylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Äthylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0081] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche 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 H oder 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] 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 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R¹ für C₇ bis C₁₃, x für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0083] Weiterhin 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.

[0084] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ 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.

[0085] 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 oben stehenden 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.

[0086] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden 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.

[0087] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden 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 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0088] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

[0089] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{10-80}$ -2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO) $_{22}$ -2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{40-80}$ -2-hydroxyalkylether.

[0090] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

[0091] Die hierin beschriebenen Mittel, die mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, umfassen, enthalten das Tensid in verschiedenen Ausführungsformen in einer Menge bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels von mindestens 2 Gew.%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.%. Die absolut pro Anwendung eingesetzten Mengen können beispielsweise im Bereich von 0,5-10 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,5-5 g/job liegen.

[0092] 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.

[0093] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

[0094] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0095] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere

Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

[0096] Die vorstehend für die beschriebenen Tenside und Gerüststoffe angegebenen Mengen beziehen sich üblicherweise auf die Mengen, die eingesetzt werden, wenn das jeweilige Tensid oder der jeweilige Gerüststoffe allein eingesetzt wird, sofern nicht explizit anders angegeben. Es ist daher selbstverständlich, dass beim Einsatz mehrerer Tenside oder Gerüststoffe, die Mengenangaben entsprechend anzupassen sind.

[0097] Vorzugsweise enthalten die Mittel der vorliegenden Erfindung mindestens eine Enzymzubereitung oder Enzymzusammensetzung, die ein oder mehrere Enzyme enthalten. Geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen,

[0098] 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 Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße 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.

[0099] Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Reinigungsmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtillopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel "Subtilases: Subtilisin-like Proteases" von R. Siezen, Seite 75-95 in "Subtilisin enzymes", herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von *Bacillus*-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

[0100] Beispiele für die in Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, insbesondere aus *Bacillus lentus* DSM 5483, 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, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

[0101] 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 Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren 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.

[0102] 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, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

[0103] 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.

[0104] 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).

[0105] 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 be-

sonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0106] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0107] 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.

[0108] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0109] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0110] Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0111] Die hierin beschriebenen Zusammensetzungen können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0112] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0113] Generell kann der pH-Wert des Geschirrspülmittels mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 10,5, vorzugsweise 5,5 bis 9,5, noch bevorzugter 7 bis 9, insbesondere größer 7, vor allem im Bereich 7,5 bis 8,5. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist allerdings flüchtiges Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen.

[0114] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffersubstanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

[0115] 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. Im Rahmen der vorliegenden

Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels. Zusätzlich oder alternativ zu den o.g.

[0116] Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

[0117] 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-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0118] Weiterhin können Konservierungsmittel in den Mitteln enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

[0119] Generell kann die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen.

[0120] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine erste Phase eindeutig von der wenigstens einen zweiten Phase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine erste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr zweite Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0121] Die Geschirrspülmittel können als Formkörper vorliegen. Um den Zerfall solcher vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden.

[0122] Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf. 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 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0123] Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0124] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

[0125] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an Mittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Spülgang benötigt wird.

[0126] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0127] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0128] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0129] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0130] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0131] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0132] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0133] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0134] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das mehrphasige Geschirrspülmittel von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt

[0135] Die wasserlösliche Folie, welche bei der engen Umhüllung bevorzugt eingesetzt wird, umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 100 µm, insbesondere von 12 µm bis 60 µm, besonders bevorzugt von 15 µm bis 50 µm, vor allem von 20 µm bis 40 µm, insbesondere von 22 µm bis 35 µm verwendet wird.

[0136] Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittels umhüllt. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportion ist es wichtig, dass die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, dass die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und

die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebene Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne dass die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung "verpuffen".

[0137] Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000 μm , vorzugsweise 0,5 bis 500 μm , besonders bevorzugt 1 bis 250 μm und insbesondere 2,5 bis 100 μm , beträgt.

[0138] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmittelportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

[0139] Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrere Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird,

[0140] Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

[0141] Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, bereits beschrieben.

[0142] Beispielhafte Formulierungen der erfindungsgemäßen Mittel schließen insbesondere auch phosphatfreie Geschirrspülmittel ein. Eine beispielhafte Rezeptur, in der die hierin beschriebenen Polymere in den angegebenen Mengen als zusätzlicher Bestandteil eingesetzt werden können, ist die folgende:

Tabelle 1: Phosphatfreie, feste Geschirrspülmittelformulierung (Tab), Angaben Aktivstoff in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung (nicht erfindungsgemäß):

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
Na-Citrat	15,00-20,00
Phosphonat (z.B. HEDP)	2,50-7,50
MGDA	0,00-25,00
Silikat (Na-Disilikat)	5,00-35,00
Soda	12,50-25,00
Na-Percarbonat	10,00-15,00
Bleichkatalysator	0,02-0,50
TAED	2,00-3,00
Niotensid	2,50-10,00
Kationisches Copolymer	0,25-0,75
PVP (quervernetzt)	0,00-1,50
Sulfonsäurehaltiges Polymer	0,5-10,00
Polyacrylathomopolymer	0,5 -10,00
Protease	1,50-5,00
Amylase	0,50-3,00
Benzotriazol (Silberschutz)	0,00-0,50
Parfüm	0,05-0,15
Farbstofflösung	0,00-1,00

(fortgesetzt)

Rohstoff	Menge (Gew.-%)
Zn-Acetat wasserfrei	0,10-0,30
Na-Sulfat	0,00-25,00
Wasser	0,00-1,50
pH-Stellmittel (Citronensäure)	1,00-1,50
Prozesshilfsmittel	0,00-5,00

[0143] Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

[0144] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Reinigungsleistung

[0145]

Tabelle 2: Vergleichsversuche

Angaben Aktivstoff in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung:							
Rohstoffe	Standardformel				Standardformel + Kombination Sulfopolymer + Polyacrylat (E1)	Standardformel + Sulfopolymer (V1)	Standardformel + Polyacrylat (V2)
	%*		g/job		Addition	Addition	Addition
	von	bis	von	bis	g/job	g/job	g/job
Na-Citrat /Citronensäure	15	20	2	4			
Citronensäure (pH-Stellmittel)	1	1,5	0,2	0,3			
Phosphonat	2,5	7,5	0,5	1,50			
Silikat	5	35	1	7			
Soda	12,5	25	2,5	5,00			
Na-Percarbonat	10	15	2,00	3,00			
Bleichkatalysator	0,02	0,5	0,00 3	0,1			
TAED	2,0	3,0	0,40	0,60			
Nichtionische Tenside	2,5	10,0	0,50	2,0			
Be nzotriazol	0,0	0,5	0,0	0,1			

(fortgesetzt)

Angaben Aktivstoff in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung:

Rohstoffe	Standardformel				Standardformel + Kombination Sulfopolymer + Polyacrylat (E1)	Standardformel + Sulfopolymer (V1)	Standardformel + Polyacrylat (V2)
	%*		g/job		Addition	Addition	Addition
	von	bis	von	bis	g/job	g/job	g/job
Sulfopolymer *					0,6	1,2	0
Polyacrylat (Homopolymer)					0,6	0	1,2
kationisches Co- Polymer	0,25	0,75	0,05	0,15			
Crosslinked PVP	0,00	1,5	0,0	0,30			
Protease(n) (tq)	1,5	5,00	0,30	1,00			
Amylase(n) (tq)	0,5	3,0	0,1	0,60			
Parfüm	0,05	0,15	0,01	0,03			
Farbstoffe	0	1,0	0,00	0,2			
Zn-Acetat	0,1	0,3	0,02	0,06 0			
Na-Sulfat	0	25	0,1	5,0			
Wasser	0,0	1,5	0,0	0,30			
*bezogen auf 20 g Tablettengewicht							
*Copolymer (AMPS- und Acrylsäurehaltig)							

[0146] Die Reinigungsleistung wurde in Bosch Geschirrspülmaschinen im 40°C Programm bestimmt. Wasserhärte 21 °dH. Dazu wurden 20g der obigen Rezepturen (Tab) verwendet. Nach Beendigung des Spülzyklus wurde das Geschirr visuell abgemustert anhand einer Skala von 1-10. Je höher der Wert, desto besser die Reinigungsleistung. Man erkennt, dass die erfindungsgemäße Rezeptur, die beide Polymere enthält, gegenüber den Vergleichsrezepturen, die nur jeweils eins der Polymere enthalten, eine bessere Reinigungsleistung an verschiedenen Anschmutzungen, insbesondere an Tee, zeigen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Reinigungsleistung

ADW Produkt	Tee (Assam)	Creme Brûlée	Hackfleisch
V1	4,9	7,1	4,2
V2	5,7	6,2	4,8
E1	6,7	7,3	5,4

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, das weniger als 1 Gew.-% Phosphat enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das maschinelle Geschirrspülmittel enthält:

- (i) mindestens ein Bleichmittel;
- (ii) mindestens einen Bleichkatalysator;

- (iii) mindestens ein Homopolymer von α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren; und
- (iv) mindestens ein Copolymer enthaltend mindestens ein Sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und mindestens ein Monomer aus der Gruppe der α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,

wobei das mindestens eine Homopolymer und das mindestens eine Copolymer jeweils in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Homopolymer ein Polymer von einer α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäure der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ ist, wobei R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere von Acrylsäure.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Copolymer ein Copolymer ist aus

(i) mindestens einem Monomer aus der Gruppe der α,β ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, wobei R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere Acrylsäure; und

(ii) mindestens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, wobei R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ stehen, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, vorzugsweise mindestens einem Monomer der Formel $H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ oder $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, noch bevorzugter einem Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 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, und Sulfomethylmethacrylamid, am bevorzugtesten 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure; und

(iii) optional mindestens einem α,β ethylenisch ungesättigte Carbonsäureestergruppen-haltigen Monomer der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, wobei R¹ bis R³ wie oben definiert sind und R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, insbesondere einem Acrylsäurealkylester, besonders bevorzugt Ethylacrylat.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (i) das mindestens eine Homopolymer eine Molmasse M_n im Bereich von 1000 bis 20.000 g/mol, bevorzugter 1100 bis 10000 g/mol und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol aufweist; und/oder
- (ii) das mindestens eine Copolymer eine Molmasse M_n von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweist.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis des mindestens einen Homopolymers und des mindestens einen Copolymers 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 beträgt.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise der Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV, die einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten, besonders bevorzugt die 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, am bevorzugtesten die Liganden 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN).
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Bleichkatalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- (1) das mindestens eine Bleichmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphaten, Citratperhydraten, Perbenzoaten, Peroxophthalaten, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure, Diperdodecandisäure, Diacylperoxiden, Alkylperoxysäuren und Arylperoxysäuren, vorzugsweise Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, noch bevorzugter Natriumpercarbonat; und/oder
 - (2) das mindestens eine Bleichmittel in einer Menge von 1-35 Gew.-% und zunehmend bevorzugt von 2-30 Gew.-%, 3,5-25 Gew.-%, von 4-20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5-15 Gew.-% in dem Geschirrspülmittel enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels; und/oder
 - (3) das maschinellen Geschirrspülmittel in fester Form vorliegt; und/oder
 - (4) das maschinellen Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegt; und/oder
 - (5) das maschinellen Geschirrspülmittel mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen aufweist, von denen mindestens eine Zusammensetzung fest und/oder eine Zusammensetzung flüssig vorliegt; und/oder
 - (6) das maschinelle Geschirrspülmittel mindestens einen Bleichaktivator enthält; und/oder
 - (7) das maschinellen Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
9. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1-8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-8 zum Einsatz kommt.

Claims

1. An automatic dishwasher detergent which contains less than 1 wt.% phosphate, **characterized in that** the automatic dishwasher detergent contains:
- (i) at least one bleaching agent;
 - (ii) at least one bleach catalyst;
 - (iii) at least one homopolymer of α,β ethylenically unsaturated carboxylic acids; and
 - (iv) at least one copolymer containing at least one sulfonic acid group-containing monomer and at least one monomer from the group of α,β ethylenically unsaturated carboxylic acids, the at least one homopolymer and the at least one copolymer each being contained in an amount of from 0.5 to 5 wt.%, based on the total weight of the automatic dishwasher detergent.
2. The automatic dishwasher detergent according to claim 1, **characterized in that** the at least one homopolymer is a polymer of an α,β ethylenically unsaturated carboxylic acid of formula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, where R^1 to R^3 , independently of one another, represent - H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl functional group having

2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl functional groups substituted with -NH₂, -OH, or -COOH as defined above, or represent -COOH or -COOR⁴, where R⁴ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon functional group having 1 to 12 carbon atoms, in particular of acrylic acid.

3. The automatic dishwasher detergent according to claim 1 or 2, **characterized in that** the at least one copolymer is a copolymer consisting of

(i) at least one monomer from the group of α,β ethylenically unsaturated carboxylic acids of the formula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, where R¹ to R³, independently of one another, represent -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl functional groups substituted with -NH₂, -OH, or -COOH as defined above, or represent -COOH or -COOR⁴, where R⁴ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon functional group having 1 to 12 carbon atoms, in particular acrylic acid; and

(ii) at least one sulfonic acid group-containing monomer of formula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, where R⁵ to R⁷, independently of one another, represent -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl functional group having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl functional groups substituted with -NH₂, -OH or -COOH, or represent -COOH or -COOR⁴, where R⁴ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon functional group having 1 to 12 carbon atoms, and X represents an optionally present spacer group which is selected from -(CH₂)_n- where n = 0 to 4, -COO-(CH₂)_k- where k = 1 to 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- and -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, preferably at least one monomer of formula H₂C=CH-X-SO₃H, H₂C=C(CH₃)-X-SO₃H or HO₃S-X-(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, where R⁶ and R⁷, independently of one another, are selected from -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ and -CH(CH₃)₂ and X represents an optionally present spacer group which is selected from -(CH₂)_n- where n = 0 to 4, -COO-(CH₂)_k- where k = 1 to 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- and -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, more preferably a monomer selected from the group consisting of 1-acrylamido-1-propanesulfonic acid, 2-acrylamido-2-propanesulfonic acid, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, 3-methacrylamido-2-hydroxypropanesulfonic acid, allylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, allyloxybenzenesulfonic acid, methallyloxybenzenesulfonic acid, 2-hydroxy-3-(2-propenyloxy)propanesulfonic acid, 2-methyl-2-propen-1-sulfonic acid, styrene sulfonic acid, vinyl sulfonic acid, 3-sulfopropyl acrylate, 3-sulfopropyl methacrylate, sulfomethacrylamide, and sulfomethyl methacrylamide, most preferably 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid; and

(iii) optionally at least one α,β ethylenically unsaturated carboxylic acid ester group-containing monomer of formula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, where R¹ to R³ are as defined above and R⁴ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon functional group having 1 to 12 carbon atoms, in particular an acrylic acid alkyl ester, particularly preferably ethyl acrylate.

4. The automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that**

(i) the at least one homopolymer has a molar mass M_n in the range of from 1,000 to 20,000 g/mol, more preferably 1,100 to 10,000 g/mol, and particularly preferably from 1,200 to 5,000 g/mol; and/or

(ii) the at least one copolymer has a molar mass M_n of from 2,000 to 200,000 g/mol, preferably from 4,000 to 25,000 g/mol, and in particular from 5,000 to 15,000 g/mol.

5. The automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the mass ratio of the at least one homopolymer and the at least one copolymer is 5:1 to 1:5, preferably 2:1 to 1:2.

6. The automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the bleach catalyst is selected from the group of bleach-enhancing transition metal salts and transition metal complexes, preferably the complexes of manganese in the oxidation state II, III, IV or IV that contain one or more macrocyclic ligand(s) having the donor functions N, NR, PR, O and/or S, particularly preferably contain the macromolecular ligands 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me-TACN), 1,4,7-triazacyclononane (TACN), 1,5,9-trimethyl-1,5,9-triazacyclododecane (Me-TACD), 2-methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/Me-TACN) and/or 2-methyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/TACN), most preferably the ligands 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me-TACN) or 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/Me-TACN).

7. The automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the bleach catalyst is contained in an amount of from 0.001 to 0.1 wt.%, preferably 0.01 to 0.05 wt.%, based on the total weight of the

automatic dishwasher detergent.

8. The automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 7, **characterized in that**

- (1) the at least one bleaching agent is selected from the group consisting of sodium percarbonate, sodium perborate tetrahydrate, sodium perborate monohydrate, peroxyphosphates, citrate perhydrates, perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid, phthaloiminoperacid, diperdodecanedioic acid, diacyl peroxides, alkylperoxy acids and arylperoxy acids, preferably sodium percarbonate, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate, more preferably sodium percarbonate; and/or
- (2) the at least one bleaching agent is contained in the dishwasher detergent in an amount of from 1-35 wt.% and increasingly preferably from 2-30 wt.%, 3.5-25 wt.%, from 4-20 wt.%, and particularly preferably from 5-15 wt.%, based in each case on the total weight of the dishwasher detergent; and/or
- (3) the automatic dishwasher detergent is in solid form; and/or
- (4) the automatic dishwasher detergent is in pre-portioned form; and/or
- (5) the automatic dishwasher detergent has a plurality of spatially separate compositions, of which at least one composition is solid and/or one composition is liquid; and/or
- (6) the automatic dishwasher detergent contains at least one bleach activator; and/or
- (7) the automatic dishwasher detergent contains at least one further constituent, preferably at least two further constituents, selected from the group consisting of builders, surfactants, enzymes, corrosion inhibitors, glass corrosion inhibitors, disintegration agents, fragrances and perfume carriers.

9. The use of an automatic dishwasher detergent according to one of claims 1-8 in an automatic dishwashing method.

10. An automatic dishwashing method, **characterized in that** an automatic dishwasher detergent according to one of claims 1-8 is used.

Revendications

1. Détergent pour lave-vaisselle contenant moins de 1 % en poids de phosphate, **caractérisé en ce que** le détergent pour lave-vaisselle contient :

- (i) au moins un agent de blanchiment ;
- (ii) au moins un catalyseur de blanchiment ;
- (iii) au moins un homopolymère d'acides carboxyliques à insaturation α,β -éthylénique ; et
- (iv) au moins un copolymère contenant au moins un monomère contenant des groupes acide sulfonique et au moins un monomère du groupe des acides carboxyliques à insaturation α,β -éthylénique,

l'au moins un homopolymère et l'au moins un copolymère étant respectivement contenus en une quantité de 0,5 à 5 % en poids, sur la base du poids total du détergent pour lave-vaisselle.

2. Détergent pour lave-vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'au moins un homopolymère est un polymère d'un acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique de formule $R^1(R^2)C=C(R)COOH$, où R^1 à R^3 représentent, indépendamment les uns des autres, -H, -CH₃, un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié comportant 2 à 12 atomes de carbone, un radical alcényle linéaire ou ramifié, mono- ou polyinsaturé, comportant 2 à 12 atomes de carbone, des radicaux alkyle ou alcényle substitués par -NH₂, -OH ou -COOH tels que définis ci-dessus, ou représentent -COOH ou -COOR, où R^4 est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant 1 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acide acrylique.

3. Détergent pour lave-vaisselle selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'au moins un copolymère est un copolymère constitué

- (i) d'au moins un monomère du groupe des acides carboxyliques à insaturation α,β -éthylénique de formule $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, où R^1 à R^3 représentent, indépendamment les uns des autres, -H, -CH₃, un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié comportant 2 à 12 atomes de carbone, un radical alcényle linéaire ou ramifié, mono- ou polyinsaturé, comportant 2 à 12 atomes de carbone, des radicaux alkyle ou alcényle substitués par -NH₂, -OH ou -COOH tels que définis ci-dessus, ou représentent -COOH ou -COOR⁴, où R^4 est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant 1 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acide

acrylique ; et

(ii) d'au moins un monomère contenant des groupes acide sulfonique de formule $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, où R^5 à R^7 représentent indépendamment les uns des autres -H, -CH₃, un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié comportant 2 à 12 atomes de carbone, un radical alcényle mono- ou polyinsaturé linéaire ou ramifié comportant 2 à 12 atomes de carbone, des radicaux alkyle ou alcényle substitués par -NH₂, -OH ou -COOH, ou représentent -COOH ou -COOR⁴, où R⁴ est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant 1 à 12 atomes de carbone, et X représente un groupe espaceur éventuellement présent qui est choisi parmi -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- et -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, de préférence au moins un monomère de formule H₂C=CH-X-SO₃H, H₂C=C(CH₃)-X-SO₃H et HO₃S-X-(R⁶)C=C(R⁷)-X-SO₃H, où R⁶ et R⁷ sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ et -CH(CH₃)₂, et X représente un groupe espaceur éventuellement présent qui est choisi parmi -(CH₂)_n- avec n = 0 à 4, -COO-(CH₂)_k- avec k = 1 à 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- et -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-, plus préférentiellement un monomère choisi dans le groupe constitué par l'acide 1-acrylamido-1-propanesulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-propanesulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxypropanesulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzènesulfonique, l'acide méthallyloxybenzènesulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propanesulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acrylate de 3-sulfopropyle, le méthacrylate de 3-sulfopropyle, le sulfométhacrylamide et le sulfométhylméthacrylamide, de préférence l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique ; et

(iii) éventuellement d'au moins un monomère contenant un groupe ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique de formule $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, où R¹ à R³ sont tels que définis ci-dessus, et R⁴ est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant 1 à 12 atomes de carbone, en particulier un alkylester d'acide acrylique, de manière particulièrement préférée l'acrylate d'éthyle.

4. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**

(i) l'au moins un homopolymère présente une masse molaire M_n dans la plage de 1000 à 20 000 g/mol, plus préférentiellement de 1100 à 10 000 g/mol et de manière particulièrement préférée de 1200 à 5000 g/mol ; et/ou
(ii) l'au moins un copolymère présente une masse molaire M_n de 2000 à 200 000 g/mol, de préférence de 4000 à 25 000 g/mol et en particulier de 5000 à 15 000 g/mol.

5. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rapport massique de l'au moins un homopolymère et de l'au moins un copolymère est de 5:1 à 1:5, de préférence de 2:1 à 1:2.

6. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le catalyseur de blanchiment est choisi dans le groupe des sels de métaux de transition améliorant le blanchiment et des complexes de métaux de transition, de préférence des complexes de manganèse à l'état d'oxydation II, III, IV ou V, lesquels contiennent un ou plusieurs ligands macrocycliques comportant les fonctions donneurs N, NR, PR, O et/ou S, de manière particulièrement préférée les ligands macromoléculaires 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me-TACN), 1,4,7-triazacyclononane (TACN), 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane (Me-TACD), 2-méthyl-1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/Me-TACN) et/ou 2-méthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/TACN), tout particulièrement les ligands 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me-TACN) ou 1,2,4,7-tétraméthyl-1,4,7-triazacyclononane (Me/Me-TACN).

7. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le catalyseur de blanchiment est contenu en une quantité de 0,001 à 0,1 % en poids, de préférence 0,01 à 0,05 % en poids, sur la base du poids total du détergent pour lave-vaisselle.

8. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**

(1) l'au moins un agent de blanchiment est choisi dans le groupe constitué par le percarbonate de sodium, le perborate de sodium tétrahydraté, le perborate de sodium monohydraté, les peroxyphosphates, les citrate perhydrates, les perbenzoates, les peroxyphthalates, l'acide dipérazélaïque, le phthaliminoperacide, le diacide de diperdodécane, les peroxydes de diacycle, les acides d'alkyl peroxy et les acides d'aryl peroxy, de préférence le carbonate de sodium, le percarbonate de sodium tétrahydraté et le perborate de sodium monohydraté, plus préférentiellement le percarbonate de sodium ; et/ou

(2) l'au moins un agent de blanchiment est contenu en une quantité de 1 à 35 % en poids et plus préférentiellement

EP 3 325 596 B1

de 2 à 30 % en poids, de 3,5 à 25 % en poids, de 4 à 20 % en poids et de manière particulièrement préférée de 5 à 15 % en poids, dans le détergent pour lave-vaisselle, sur la base, dans chaque cas, du poids total du détergent pour lave-vaisselle ; et/ou

(3) le détergent pour lave-vaisselle se présente sous forme solide ; et/ou

(4) le détergent pour lave-vaisselle se présente sous forme prédosée ; et/ou

(5) le détergent pour lave-vaisselle présente une pluralité de compositions séparées les unes des autres dans l'espace, au moins l'une des compositions étant solide et/ou au moins l'une des compositions étant liquide ; et/ou

(6) le détergent pour lave-vaisselle contient au moins un activateur de blanchiment ; et/ou

(7) le détergent pour lave-vaisselle contient au moins un autre constituant, de préférence au moins deux autres constituants, choisis dans le groupe comprenant les constructeurs, les tensioactifs, les enzymes, les inhibiteurs de corrosion, les inhibiteurs de corrosion du verre, les auxiliaires de désintégration, les parfums et les supports de parfum.

9. Utilisation d'un détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 8 dans un procédé de lavage automatique de vaisselle.

10. Procédé de lavage automatique de vaisselle, **caractérisé en ce qu'**un détergent pour lave-vaisselle est utilisé selon l'une des revendications 1 à 8.

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 Patentedokumente

- DE 102013226430 A1 [0003]
- DE 102013225591 A1 [0004]
- DE 102009029637 A1 [0005]
- DE 102008060470 A1 [0006]
- WO 2004031338 A [0141]
- WO 2003099985 A [0141]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. SIEZEN.** Subtilases: Subtilisin-like Proteases.
Subtilisin enzymes, 1996, 75-95 [0099]