



(11) **EP 3 567 094 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.11.2019 Patentblatt 2019/46

(51) Int Cl.:
C11D 3/36 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) **C11D 3/39** (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19181847.5**

(22) Anmeldetag: **05.12.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **06.02.2007 DE 102007006630**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
07847824.5 / 2 115 112

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

(72) Erfinder:
• **Warkotsch, Nadine
81247 München (DE)**

- **Zipfel, Johannes
1069RR Amsterdam (NL)**
- **Kessler, Arnd
40789 Monheim am Rhein (DE)**
- **Nitsch, Christian
40591 Düsseldorf (DE)**
- **Dueffels, Arno
40479 Düsseldorf (DE)**
- **Holderbaum, Thomas
40723 Hilden (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 21-06-2019 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **REINIGUNGSMITTEL**

(57) Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

ii) weiteren ionischen und/oder nichtionogenen Monomeren

b) Phosphonat

zeichnen sich durch Belagsinhibierungs-, Reinigungs- und Klarspülergebnisse aus, die denen phosphathaltiger maschi-
neller Geschirrspülmittel vergleichbar sind oder diese sogar übertreffen.

EP 3 567 094 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel.

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

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

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

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

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

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

[0008] Trotz der bisherigen Bemühungen ist es den Herstellern maschineller Geschirrspülmittel bisher nicht gelungen, Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die hinsichtlich ihrer Reinigungs- und Klarspüleistung sowie insbesondere auch ihrer belagsinhibierenden Leistung phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar sind oder diese gar übertreffen. Eine solche Leistungsgleichheit ist jedoch Voraussetzung für die erfolgreiche Markteinführung phosphatfreier Reinigungsmittel, da sich die überwiegende Zahl der Endverbraucher trotz breiter öffentlicher Diskussion umweltpolitischer Themen stets gegen ein ökologisch vorteilhaftes Produkt entscheiden wird, wenn dieses hinsichtlich seines Preises und/oder seiner Leistung nicht dem Marktstandard entspricht.

[0009] In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels, welches sowohl in Bezug auf seine Reinigungsleistung als auch in Bezug auf seine Klarspülergebnisse und seine Leistung bezüglich der Belagsinhibierung mit herkömmlichen phosphathaltigen Reinigungsmitteln vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft.

[0010] Es wurde festgestellt, dass maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren auch Phosphonat enthalten, auch ohne Zusatz von Alkalimetallphosphaten hervorragende Reinigungs- und Klarspüleistungen aufweisen.

[0011] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

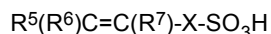
i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) weiteren ionische und/oder nichtionogene Monomere

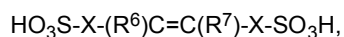
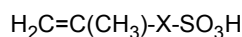
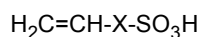
b) Phosphonat.

[0012] Ein erster kennzeichnender Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel sind die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere a), die neben einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer wenigstens ein weiteres ionisches oder nichtionisches Monomer umfassen. Die Copolymere a) können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0013] 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 steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.
[0014] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.
[0016] 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.

[0017] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0018] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0019] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol⁻¹ aufweisen.

[0020] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein ionisches Monomer.

[0021] Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische Monomere

b) Phosphonat.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0022] Als ionische Monomere werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0023] Besonders bevorzugt werden demnach phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

[0024] Besonders bevorzugte Carboxylgruppen-haltige Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

[0025] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer.

[0026] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) weitere nichtionische Monomere

b) Phosphonat

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0027] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0028] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung sind daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) Phosphonat

[0029] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, □-Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-□-Olefin, 2-Styrol, □-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)-acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäureeostylester, Methacrylsäureeostylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0030] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Phosphonat. Die komplexbildenden Phosphonate umfassen eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat) (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0031] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

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

[0032] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten.

[0033] Maschinelle Geschirrspülmittel, die als Phosphonat 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) enthalten, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

[0034] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zwei oder mehr unterschiedliche Phosphonate enthalten. Besonders bevorzugt werden solche maschinellen Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate sowohl 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) als auch Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von HEDP zu DTPMP zwischen 20:1 und 1:20, vorzugsweise zwischen 15:1 und 1:15 und insbesondere zwischen 10:1 und 1:10 beträgt.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Gewichtsanteil des/der Phosphonate(s) b) am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels geringer als der Gewichtsanteil des/der Polymere(s) a). Mit anderen Worten werden solche Mittel besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis des Gewichtsanteils von Polymer a) zum Gewichtsanteil des Phosphonats b) 200:1 bis 2:1, bevorzugt 150:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 100:1 bis 2:1, ganz besonders bevorzugt 80:1 bis 3:1 und insbesondere 50:1 bis 5:1 beträgt.

[0036] Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäß bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Silikate, Carbonate und organischen Cobuilder.

[0037] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0038] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden,

die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0039] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich als die, in Kombination mit Phosphonat, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, und den Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspüleistung und insbesondere Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

[0040] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische und/oder nichtionische Monomere

b) Phosphonat

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0041] Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% Citrat, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

sowie

[0042] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% Citrat, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) Phosphonat.

[0043] Mit Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl

von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

[0044] 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.

[0045] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten 2 bis 15 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% und insbesondere 4 bis 8 Gew.-% Silikat(e).

[0046] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0047] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0048] 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.

[0049] Geeignet sind weiterhin copolymeren Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0050] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0051] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

[0052] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0053] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische und/oder nichtionische Monomere

b) Phosphonat.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0054] Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

sowie

[0055] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, nictionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) Phosphonat.

[0056] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0057] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0058] Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0059] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0060] 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 $[Mn^{III}2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0061] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0062] Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0063] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Bleichwirkung von Bleikatalysatoren aus der Gruppe der

bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe durch den Zusatz hydrophob modifizierter Säure-haltiger Copolymere gesteigert werden kann.

[0064] Ein bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere

ii) weitere nichtionogene Monomere

b) Phosphonat

c) Citrat

d) Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe

[0065] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Bleichkatalysator	0,01 bis 3	0,02 bis 2	0,02 bis 2	0,02 bis 1
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Phosphonat	0,5 bis 10	0,5 bis 10	0,5 bis 5	0,5 bis 2
Nichtionisches Tensid	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
¹ Copolymer umfassend				

i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere

ii) weitere nichtionogene Monomere

[0066] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten weiterhin Tenside. Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

[0067] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie nichtionische(s) Tensid(e) in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0068] 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.

[0069] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0070] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0071] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nicht-

tionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0072] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0073] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

[0074] 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.

[0075] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind je nach ihrem Anwendungszweck bevorzugt.

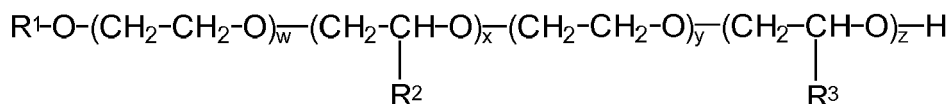
[0076] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0077] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolanteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0078] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0079] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0080] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0081] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0082] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0083] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0084] Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0085] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0086] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0087] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Bildung von Belägen bei der maschinellen Geschirrrreinigung deutlich verbessert werden.

[0088] 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 R³ = -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0089] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, isoPropyl-, 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 ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der obenstehenden Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasser-

stoffreste 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.

[0090] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt 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.

[0091] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0092] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0093] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0094] Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische und/oder nichtionische Monomere

b) Phosphonat.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0095] Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

sowie

[0096] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) Phosphonat.

[0097] Werden Aniontenside als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt, so beträgt ihr Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine Aniontenside enthalten, werden insbesondere bevorzugt.

[0098] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0099] Zusammenfassend sind die folgenden Rahmenrezepturen aufgrund ihrer überragenden Reinigungs- und Klarspülergebnisse besonders bevorzugt:

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

sowie

[0100] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) Phosphonat.

sowie

[0101] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% Citrat, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für

-COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) Phosphonat.

sowie

[0102] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% Citrat, 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat, 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) Phosphonat.

[0103] Als besonders wirkungsvoll in Bezug auf optimale Reinigungs- und Klarspülergebnisse sowie eine optimale Belagsinhibierung haben sich bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel erwiesen, bei denen der Gewichtsanteil des Copolymers a) 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 15 und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

[0104] Maschinelles Geschirrspülmittel bei denen der Gewichtsanteil des Phosphonats b) 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% beträgt, weisen ebenfalls besonders gute Reinigungs- und Klarspülergebnisse auf und werden aus diesem Grund erfindungsgemäß bevorzugt.

[0105] Ganz besonders bevorzugt werden daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

bzw.

[0106] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel R¹(R²)C=C(R³)COOH, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

[0107] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere a) neben den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weiterhin ionische und nichtionische Monomere.

[0108] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) weitere ionische Monomere
- iii) weitere nichtionische Monomere

b) Phosphonat.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0109] Mit besonderem Vorzug umfassen diese Terpolymere als Carboxylgruppen-haltige Monomere.

[0110] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, nichtionisches Tensid, sowie weiterhin

a) Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere
- iii) weitere nichtionische Monomere

b) Phosphonat.

[0111] In einer letzten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin ein Carboxylgruppen-haltiges Monomer sowie als nichtionische Monomere entsprechende Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0112] Zusammenfassend werden phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die neben Gerüststoff, Bleichmittel und nichtionischem Tensid weiterhin

a) Copolymer, umfassend

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

b) Phosphonat

enthalten.

[0113] Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, die Terpolymere enthalten sind insbesondere: Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer, umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere
- ii) weitere nichtionische Monomere

- b) 0,5 bis 5 Gew.-% Phosphonat
- c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat
- d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

[0114] Neben den weiter oben beschriebenen Inhaltsstoffen wie Gerüststoff, dem Bleichmittel, dem nichtionischen Tensid, dem Copolymer a) und der Phosphonat enthalten bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Polymere, der Enzyme, der Korrosionsinhibitoren, Duft- oder Farbstoffe.

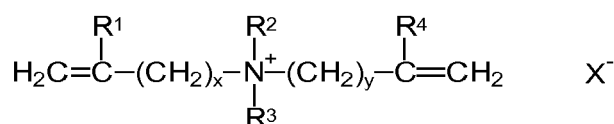
[0115] Zur Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere zählen beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0116] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0117] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0118] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

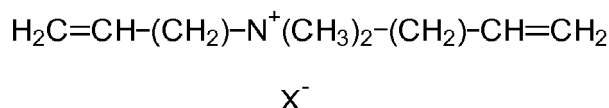
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

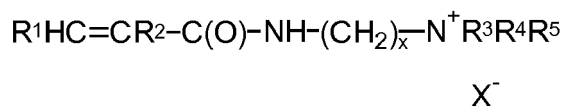
[0119] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

[0120] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2 und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechende Monomereinheit der Formel



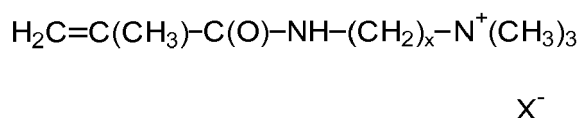
werden im Falle von $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0121] Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, und $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0122] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0123] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0124] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0125] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(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.

[0126] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0127] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

[0128] Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0129] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die 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.

[0130] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0131] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0132] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0133] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0134] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0135] 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.

[0136] 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 Ansammlungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0137] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbeson-

dere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

[0138] 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.

[0139] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0140] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0141] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0142] Ganz besonders bevorzugt werden daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

bzw.

[0143] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

sowie

[0144] Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer, umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

ii) Carboxylgruppen-haltige Monomere der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

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

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

[0145] Einige beispielhafte Rezepturen für derart bevorzugte phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Phosphonat	0,5 bis 10	0,5 bis 10	0,5 bis 5	0,5 bis 2
Nichtionisches Tensid	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Carbonat/ Hydrogencarbonat	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40
Silikat	0 bis 15	0 bis 15	0 bis 15	0,1 bis 10
Phosphonat	0 bis 14	0 bis 14	0 bis 14	2 bis 8
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Bleichkatalysator	0,01 bis 3	0,02 bis 2	0,02 bis 2	0,02 bis 1
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Phosphonat	0,5 bis 10	0,5 bis 10	0,5 bis 5	0,5 bis 2

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.- %]	Rezeptur 11 [Gew.- %]	Rezeptur 12 [Gew.- %]
Nichtionisches Tensid	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
¹ Copolymer umfassend				

i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere

ii) weitere nichtionogene Monomere

[0146] 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.

[0147] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0148] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0149] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

[0150] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden.

[0151] Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

[0152] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

[0153] Bevorzugt werden 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.

[0154] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen

300 und 1600 μm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μm .

[0155] Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cocranulierter oder kompakter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

[0156] Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tabletten-desintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

[0157] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0158] Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0159] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0160] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in fester oder flüssiger Form konfektioniert aber beispielsweise auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

[0161] Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0162] Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, werden besonders bevorzugt.

[0163] Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

[0164] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

[0165] 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 und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

[0166] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

[0167] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum

der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

[0168] Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Klarspülwirkung aus. Die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels als Klarspülmittel beim maschinellen Geschirrspülen ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Beispiele

[0169] In einem ersten Reinigungsversuch wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine mit 21 g eines handelsüblichen Phosphat-haltigen Maschinengeschirrspülmittels V1 bzw. 21 g der drei Phosphat-freien Maschinengeschirrspülmittel V2, V3 und E1 bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült.

[0170] Die Zusammensetzung der eingesetzten Geschirrspülmittel kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Rohstoff	V1	V2	V3	E1
Phosphat	33	--	--	--
Citrat	--	23	23	23
MGDA	--	8,0	8,0	8,0
Copolymer ¹	12,0	12,0	--	12,0
HEDP	2,0	--	2,0	2,0
Soda	28,0	28,0	28,0	28,0
Natriumpercarbonat	10,0	10,0	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4	2,4	2,4
Protease/Amylase	4,0	4,0	4,0	4,0
Nichtionisches Tensid	5,0	5,0	5,0	5,0
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
¹ Sulfonsäuregruppen-haltiges Copolymer				

[0171] Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	V1	V2	V3	E1
Reinigungsergebnis	8,1	6,9	7,5	8,2

[0172] Bewertungsskala Reinigung: 10 = keine Verunreinigung bis 0 = starke Verunreinigung (Mittelwert über sieben spezifische Anschmutzungen)

[0173] In einem zweiten Versuch zur Bestimmung der Belagsbildung wurde nicht angeschmutztes Geschirr in einer kontinuierlich betriebenen Geschirrspülmaschine mit 21 g eines handelsüblichen Phosphat-haltigen Maschinengeschirrspülmittels V1 bzw. 21 g der drei Phosphat-freien Maschinengeschirrspülmittel V2, V3 und E1 bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült.

[0174] Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen):

	V1	V2	V3	E1
Belagsbildung	Porzellan 3,5 Plastik 4,2	Porzellan 1,0 Plastik 1,0	Porzellan 2,5 Plastik 3,0	Porzellan 3,0 Plastik 4,5
Bewertungsskala Belagsbildung: 10 = keine Belagsbildung bis 0 = starke Belagsbildung;				

Patentansprüche

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

a) Copolymer umfassend

- i) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere
ii) weitere ionische und/oder nichtionogene Monomere

b) Phosphonat.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des Copolymer a) 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 15 und insbesondere 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer a)

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des Phosphonats b) 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% beträgt.

5. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem um Phosphonat 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) handelt.

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat enthält.

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

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es das nichtionische Tensid in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

5 a) 6 bis 15 Gew.-% Copolymer umfassend

i) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

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

15 b) 0,5 bis 5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat

d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

e) 2 bis 8 Gew.-% nichtionisches Tensid

f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

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

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

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 1847

5

10

15

20

25

30

35

40

45

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 400 583 A (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 24. März 2004 (2004-03-24) * Absätze [0006], [0081] * * Absatz [0088]; Beispiel 2 *	1,8	INV. C11D3/36 C11D3/37 C11D3/20 C11D3/39 C11D1/66
Y	EP 0 551 670 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 21. Juli 1993 (1993-07-21) * Seite 3, Zeilen 9-46 * * Beispiele I,II,VIII,IX *	1-12	
Y	US 5 308 532 A (ADLER DAVID E [US] ET AL) 3. Mai 1994 (1994-05-03) * Spalte 2, Zeilen 25-30 * * Beispiel 25 *	1-12	
Y	EP 1 721 962 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 15. November 2006 (2006-11-15) * Absätze [0014] - [0018], [0052] * * Beispiel *	1-12	
Y	WO 2006/029806 A (BASF AG [DE]) 23. März 2006 (2006-03-23) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 33 * * Seite 8, Zeilen 10-28 * * Beispiele *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
Y	DE 100 32 612 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 14. Februar 2002 (2002-02-14) * Absätze [0008] - [0010] * * Beispiele * * Ansprüche 1,3-12,25-30 *	1-12	
Y	EP 0 851 022 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 1. Juli 1998 (1998-07-01) * Seite 3, Zeilen 3-15 * * Beispiele * * Ansprüche *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 30. September 2019	Prüfer Bertran Nadal, Josep
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 1847

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

30-09-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	EP 1400583 A	24-03-2004	DE 10243661 A1 EP 1400583 A1 ES 2280658 T3 JP 2004107668 A US 2004058847 A1	01-04-2004 24-03-2004 16-09-2007 08-04-2004 25-03-2004
20	EP 0551670 A	21-07-1993	AU 2986592 A BR 9204845 A CA 2084172 A1 EP 0551670 A1 US 5281351 A ZA 9209391 B	10-06-1993 08-06-1993 07-06-1993 21-07-1993 25-01-1994 03-06-1994
25	US 5308532 A	03-05-1994	BR 9301108 A CA 2090932 A1 JP H069726 A KR 930019713 A US 5308532 A US 5413731 A	14-09-1993 11-09-1993 18-01-1994 18-10-1993 03-05-1994 09-05-1995
30	EP 1721962 A	15-11-2006	KEINE	
35	WO 2006029806 A DE 10032612 A1	23-03-2006 14-02-2002	----- KEINE	
40	EP 0851022 A2	01-07-1998	BR 9706393 A CA 2223559 A1 DE 69737383 T2 EP 0851022 A2 US 6210600 B1 ZA 9711160 B	23-11-1999 23-06-1998 31-10-2007 01-07-1998 03-04-2001 11-06-1999
45			-----	
50				
55				

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 662117 B1 [0006]
- EP 692020 B1 [0006]
- EP 906407 B1 [0007]
- EP 1113070 A2 [0007]