

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/049187 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/20 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/060070

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2009 (04.08.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 054 116.8
31. Oktober 2008 (31.10.2008) DE
10 2008 062 773.9
18. Dezember 2008 (18.12.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SENDOR-MÜLLER, Dorota** [PL/DE]; Meyerhofstraße 19, 40589 Düsseldorf (DE). **ZIPFEL, Johannes** [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (DE). **KESSLER, Arnd** [DE/DE]; Humboldtstraße 53, 40789 Monheim am Rhein (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **MÜLLER, Sven** [DE/DE];

Greifswalderstr. 24, 47269 Duisburg (DE). **WICK, Wolfgang** [DE/DE]; Auf der Hardt 8, 41542 Dormagen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/049187 A1

(54) Title: DISHWASHER DETERGENT

(54) Bezeichnung: MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to low-alkaline and bleach-free dishwasher detergents having a pH value (20°C) between 8 and 12, comprising a) 10 to 60 wt % of citrate, b) 1.5 to 30 wt % anionic copolymer, comprising i) unsaturated monocarboxylic acid(s) A ii) unsaturated dicarboxylic acid(s) B, characterized by good cleaning action, particularly improved cleaning of tea.

(57) Zusammenfassung: Niederalkalische und Bleichmittel-freie maschinelle Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend a) 10 bis 60 Gew.-% Citrat b) 1,5 bis 30 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend i) ungesättigte Monocarbonsäure(n) A ii) ungesättigte Dicarbonsäure(n) B zeichnen sich durch eine gute Reinigungsleistung, insbesondere ei-neverbesserte Teereinigung aus.

Maschinelles Geschirrspülmittel

Die vorliegende Anmeldung beschreibt maschinelle Geschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel zur Verbesserung der Teereinigung beim maschinellen Geschirrspülen.

An maschinell gespültes Geschirr werden häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch Verfärbungen aufweist, die beispielsweise auf der Anlagerung pflanzlicher Farbstoffe auf der Geschirroberfläche beruhen.

Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in maschinellen Geschirrspülmitteln Bleichmittel eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren, wobei sich insbesondere die Bleichkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen haben.

Dem Einsatz dieser Bleichmittel sind aufgrund von Unverträglichkeiten mit anderen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen, wie beispielsweise Enzymen, oder aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Lagerung Bleichmittel-haltiger Wasch- und Reinigungsmittel Grenzen gesetzt. Dies gilt insbesondere auch für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Eine technische Möglichkeit, die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln, insbesondere Bleichmittel-freien, maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern, besteht in der Erhöhung der Alkalität dieser Mittel. Während jedoch einerseits mit steigender Alkalität die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zunimmt, verursachen stark alkalische Reiniger andererseits auch Schäden in der Silikatstruktur von Gläsern und können bei Hautkontakt starke Reizungen auslösen.

Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe zur Erhöhung der Alkalität haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

Während die Phosphate im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des Umweltschutzes 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.

Eine Begrenzung der Alkalität ebenso wie des Phosphatgehalts der maschinellen Geschirrspülmittel ist also aus Sicht des Anwenders und im Hinblick auf eine nachhaltige Produktentwicklung wünschenswert.

Dieser Anmeldung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsmittel für die Geschirreinigung bereitzustellen, das sich gegenüber herkömmlichen Geschirreinigungsverfahren auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch durch eine verbesserte Reinigungsleistung auszeichnet. Insbesondere sollte das Geschirreinigungsverfahren trotz Phosphat- und Bleichmittelfreiheit durch eine gute Reinigungsleistung auszeichnen, wobei eine verbesserte Reinigungsleistung, beispielsweise gegenüber bleichbaren Ansammlungen bevorzugt wäre, ohne gleichzeitig eine erhöhte Schädigung von Glas- oder Keramikoberflächen zu bewirken. Zu den bleichbaren Ansammlungen zählen dabei beispielsweise Ansammlungen durch Tee oder pflanzliche Farbstoffe beispielsweise aus Gemüse oder Obst.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe in einer Citrat-basierten, Grundrezeptur durch den Einsatz spezifischer Polymere gelöst werden kann.

Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist ein niederalkalisches, Phosphat- und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Citrat
- b) 2,0 bis 30 Gew.-% anionisches Polymer, umfassend ungesättigte Dicarbonsäure(n) B.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind niederalkalisch. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel einen pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 9 und 11,5, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5, insbesondere zwischen 10,0 und 11,0 aufweist.

Ein erster wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel ist das Citrat. Die Bezeichnung „Citrat“ umfasst dabei ebenso die Citronensäure wie auch deren Salze, insbesondere deren Alkalimetallsalze. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

Citrat, vorzugsweise Natriumcitrat, in Mengen von 12 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Citrat bzw. Citronensäure haben sich gegenüber anderen Gerüststoffen in Kombination mit dem anionischen Copolymer in Bezug auf die Teereinigung als besonders wirksam erwiesen.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabelle 1a und 1b entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Silikat | -- * | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 9 bis 11,5 | |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Phosphat | -- * | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 9 bis 11,5 | 9 bis 11,5 |

¹ anionisches Copolymer, umfassend ungesättigte Monocarbonsäure(n) A und ungesättigte Dicarbonsäure(n) B

* „--“ bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können neben den Citraten zusätzliche Gerüststoffe, insbesondere Carbonate oder organische Cobuilder enthalten.

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.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen 2a und 2b entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 40 | 5 bis 50 | 10 bis 40 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 9 bis 11,5 | 9 bis 11,5 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 40 | 5 bis 50 | 10 bis 40 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 9 bis 11,5 | 9 bis 11,5 |

¹ anionisches Copolymer, umfassend ungesättigte Monocarbonsäure(n) A und ungesättigte Dicarbonsäure(n) B

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

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrioltriessigsäure (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 mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

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

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) Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrioltri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

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

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

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

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen 3a und 3b entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 30 | 2,0 bis 30 | 1,5 bis 30 | 1,5 bis 30 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

- ¹ anionisches Copolymer, umfassend ungesättigte Monocarbonsäure(n) A und ungesättigte Dicarbonsäure(n) B

Ein zweiter wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel ist das anionische Polymer b), umfassend ungesättigte Dicarbonsäure(n) B. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei diesem anionischen Polymer um ein anionisches Copolymer, umfassend ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein niederalkalisches, Phosphat-, Silikat- und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 30 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
 - i) ungesättigte Monocarbonsäure(n) A
 - ii) ungesättigte Dicarbonsäure(n) B.

Der Einsatz des anionischen Copolymers b), umfassend ungesättigte Monocarbonsäure(n) A und ungesättigte Dicarbonsäure(n) B hat sich in Bezug auf die mit den erfindungsgemäßen Mitteln erzielte Teereinigung als einfachen Homopolymeren ungesättigter Monocarbonsäuren oder Copolymeren ungesättigter Monocarbonsäuren mit anderen Monomeren als den ungesättigten Dicarbonsäure überlegen erwiesen.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend

- i) 50 bis 90 Gew.-% ungesättigte Monocarbonsäure(n) A
- ii) 10 bis 50 Gew.-% ungesättigte Dicarbonsäure(n) B.

enthält.

Geeignet sind insbesondere Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wobei bevorzugte Copolymere 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Die 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.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend

- i) 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure
- ii) 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure

enthält.

Alternativ zu den zuvor beschriebenen Copolymeren, umfassend ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren können als anionische Polymere b) auch Homopolymere von Dicarbonsäuren eingesetzt werden, wobei Homopolymere der Maleinsäure besonders bevorzugt werden.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist ein niederalkalisches, Phosphat- und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:

- a) 10 bis 60 Gew.-% Citrat
- b) 2,0 bis 30 Gew.-% Maleinsäure Homopolymer

Die relative Molekülmasse bevorzugter Maleinsäure Homopolymere beträgt, bezogen auf freie Säuren, zwischen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 4000 bis 50000 g/mol und insbesondere 6000 bis 40000 g/mol.

Die anionischen Copolymere b) können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln beispielsweise als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden.

Der Gewichtsanteil des anionischen Polymers b) am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabelle 4a bis 4d entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

¹ anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1c [Gew.-%] | Rezeptur 2c [Gew.-%] | Rezeptur 3c [Gew.-%] | Rezeptur 4c [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1d [Gew.-%] | Rezeptur 2d [Gew.-%] | Rezeptur 3d [Gew.-%] | Rezeptur 4d [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Tenside, Enzyme, organischen Lösungsmittel, der Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

Als nichtionische Tenside können grundsätzlich 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.

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

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.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -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.

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.

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.

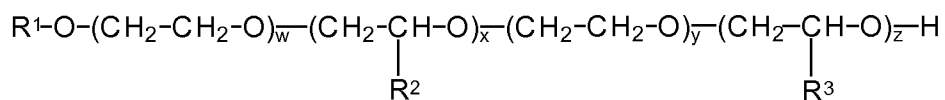
Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

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 Blockcopolymerereinheiten 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.

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.

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.

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 nichionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen $\text{R}^1\text{-OH}$ und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 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 R^1 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.

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 R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-\text{CH}_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -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.

Tenside der allgemeinen Formel $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x-(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z-\text{R}^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{2-40} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ 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.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, neben einem Rest R^1 , 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 R^2 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.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 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.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

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 Geschirreinigung deutlich verbessert werden.

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

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylendioxeinheit 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.

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.

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxyierungsgrade bzw. Alkoxyierungsgrade 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 Ethoxyierungsgrade bzw. Alkoxyierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

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.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 6 Gew.-%.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabelle 5a bis 5d entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |

| | | | | |
|-------------------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

¹ anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1c [Gew.-%] | Rezeptur 2c [Gew.-%] | Rezeptur 3c [Gew.-%] | Rezeptur 4c [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1d [Gew.-%] | Rezeptur 2d [Gew.-%] | Rezeptur 3d [Gew.-%] | Rezeptur 4d [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

Als weiteren Bestandteil können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Enzym(e) enthalten. 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.

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.

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.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu

erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

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

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

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.

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

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 Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzym-Zubereitung(en) in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.

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

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel umfasst

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
 - i) Acrylsäure
 - ii) Maleinsäure
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- e) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

Ein weiteres besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel umfasst

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% Maleinsäure Homopolymer
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- e) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

Einige weitere beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabelle 6a bis 6d entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Nichtionisches Tensid | 0 bis 15 | 0 bis 15 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

¹ anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1c [Gew.-%] | Rezeptur 2c [Gew.-%] | Rezeptur 3c [Gew.-%] | Rezeptur 4c [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Nichtionisches Tensid | 0 bis 15 | 0 bis 15 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1d [Gew.-%] | Rezeptur 2d [Gew.-%] | Rezeptur 3d [Gew.-%] | Rezeptur 4d [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

Es wurde festgestellt, dass sich die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel durch den Zusatz organischer Lösungsmittel verbessern lässt.

Diese organischen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Dirole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei „wasserlösliche“ Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykoldimethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykoldimethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine erwiesen.

Als organische Amine werden insbesondere die primären und die sekundären Alkylamine, die Alkylendamine sowie Mischungen dieser organischen Amine bevorzugt. Zur Gruppe der bevorzugten primären Alkylamine zählen Monomethylamin, Monoethylamin, Monopropylamin, Monobutylamin, Monopentylamin und Cyclohexylamin. Zur Gruppe der bevorzugten sekundären Alkylamine zählt insbesondere Dimethylamin.

Bevorzugte Alkanolamine sind insbesondere die primären, sekundären und tertiären Alkanolamine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte primäre Alkanolamine sind Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA), Monoisopropanolamin, Diethylethanolamin (2-(Diethylamino)-ethanol). Besonders bevorzugte sekundäre Alkanolamine sind Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol, DEA, Bis(2-hydroxyethyl)amin), N-Methyl-Diethanolamin, N-Ethyl-Diethanolamin. Diisopropanolamin und Morpholin. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Triisopropanolamin.

Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein organisches Lösungsmittel enthalten, wobei es sich bei dem organischen Lösungsmittel um ein organisches Amin und/oder ein Alkanolamin, vorzugsweise um Monoethanolamin handelt, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, organisches Amin und/oder ein Alkanolamine, vorzugsweise um Ethanolamin, in

Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-% enthält.

Diese Lösungsmittel-haltigen maschinellen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise in flüssiger Form vor.

Ein besonders bevorzugtes flüssiges erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel umfasst

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
 - i) Acrylsäure
 - ii) Maleinsäure
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,1 bis 6 Gew.-% Alkanolamin
- e) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- f) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

Ein weiteres besonders bevorzugtes flüssiges erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel umfasst

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% Maleinsäure Homopolymer
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,5 bis 8 Gew.-% organisches Lösungsmittel
- e) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- f) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabelle 7a bis 7d entnommen werden:

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1a [Gew.-%] | Rezeptur 2a [Gew.-%] | Rezeptur 3a [Gew.-%] | Rezeptur 4a [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Nichtionisches Tensid | 0 bis 15 | 0 bis 15 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0 bis 12 | 0 bis 12 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Org. Lösungsmittel | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |

| | | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1b [Gew.-%] | Rezeptur 2b [Gew.-%] | Rezeptur 3b [Gew.-%] | Rezeptur 4b [Gew.-%] |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Anionisches Copolymer ¹ | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Org. Lösungsmittel | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

¹ anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 10 bis 50 Gew.-% Maleinsäure

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1c [Gew.-%] | Rezeptur 2c [Gew.-%] | Rezeptur 3c [Gew.-%] | Rezeptur 4c [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 0 bis 50 | 0 bis 30 | 0 bis 30 | 0 bis 30 |
| Phosphonat | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Nichtionisches Tensid | 0 bis 15 | 0 bis 15 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0 bis 12 | 0 bis 12 | 0 bis 8 | 0 bis 8 |
| Org. Lösungsmittel | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

| Inhaltsstoff | Rezeptur 1d [Gew.-%] | Rezeptur 2d [Gew.-%] | Rezeptur 3d [Gew.-%] | Rezeptur 4d [Gew.-%] |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Citrat | 12 bis 50 | 15 bis 40 | 12 bis 50 | 15 bis 40 |
| Maleinsäure Homopolymer | 2,0 bis 20 | 2,0 bis 20 | 2,5 bis 10 | 2,5 bis 10 |
| Carbonat | 5 bis 50 | 10 bis 30 | 5 bis 50 | 10 bis 30 |
| Phosphonat | 1 bis 8 | 1 bis 8 | 1,2 bis 6 | 1,2 bis 6 |
| Nichtionisches Tensid | 0,1 bis 15 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Enzym-Zubereitung(en) | 0,1 bis 12 | 0,1 bis 12 | 0,5 bis 8 | 0,5 bis 8 |
| Org. Lösungsmittel | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 | 0,1 bis 15 | 0,5 bis 8 |
| Silikat | -- | -- | -- | -- |
| Phosphat | -- | -- | -- | -- |
| Bleichmittel | -- | -- | -- | -- |
| Misc | Add 100 | Add 100 | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lsg.; 20°C) | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 | 8 bis 12 |

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in den dem Fachmann bekannten Konfektionsformen, also beispielsweise in fester oder flüssiger Form aber auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

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.

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.

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. Besonders bevorzugt werden insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

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.

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.

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

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

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.

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.

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.

Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter 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.

Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. 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. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, ist beispielsweise die Citronensäure.

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, 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. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

- a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
- b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungs- und Trocknungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet,

dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Teereinigung aus. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Teereinigung beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele

I. In einem maschinellen Geschirrspülverfahren wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele G 698) bei einer Wasserhärte von 21°dH und einer Temperatur von 50°C mit 42,5 g/ml der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel gespült.

| Inhaltsstoff | V1 | V2 | V3 | V4 | E1 | E2 | E3 |
|------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | Angabe in Gew.-% | | | | | | |
| Kaliumtripolyphosphat | 18 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Silikat | | 18 | | | | | |
| Natriumcitrat | -- | -- | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| Acrylsäure Homopolymer | -- | -- | -- | 2,0 | -- | -- | -- |
| Anionisches Copolymer ¹ | -- | -- | -- | -- | 2,8 | 4,5 | 6,9 |
| Sulfopolymer ² | 4,2 | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Sulfopolymer ³ | -- | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| Natriumcarbonat | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| HEDP | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Nichtionisches Tensid | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Protease-Zubereitung | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Amylase-Zubereitung | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Alkanolamin | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Wasser, Misc | Add | Add | Add | Add | Add | Add | Add |
| | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| pH (10%-ige Lösung, 20°C) | 10,3 | 10,6 | 10,5 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,3 |

¹ anionisches Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Monocarbonsäure(n) A
- ii) ungesättigte Dicarbonsäure(n) B.

² Sulfonsäure-haltiges Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) ungesättigte Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)

³ hydrophob modifiziertes Sulfonsäure-haltiges Copolymer, umfassend

- i) ungesättigte Carbonsäure(n)
- ii) ungesättigte Sulfonsäuregruppen-haltige(s) Monomer(e)
- iii) weitere(s) nichtionogene(s) Monome(e)

Die Reinigungsleistung der maschinellen Geschirrspülmittel wurde anhand der IKW Methode beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 3 Versuchen)

| Reinigungsleistung | V1 | V2 | V3 | V4 | E1 | E2 | E3 |
|--------------------|------|-----|------|------|------|------|------|
| Tee | 3,9 | 0,2 | 1,7 | 0,3 | 4,1 | 4,3 | 4,2 |
| Stärke | 9,1 | 7,7 | 9,0 | 7,7 | 9,1 | 9,1 | 9,4 |
| Hackfleisch | 10,0 | 9,5 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |

(Bewertungsskala Reinigungsleistung: 10 = keine Verunreinigung bis 0 = starke Verunreinigung)

II. In einem maschinellen Geschirrspülverfahren wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine (Miele G 698) bei einer Wasserhärte von 21°dH und einer Temperatur von 50°C mit 41 g/ml der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel gespült.

| Inhaltsstoff | V1 | E1 |
|---------------------------|-------------------|---------|
| | Angaben in Gew.-% | |
| Natriumcitrat | 8,0 | 8,0 |
| Acrylsäure Homopolymer | 12 | -- |
| Maleinsäure Homopolymer | -- | 12 |
| Sulfopolymer | 9,5 | 9,5 |
| Natriumcarbonat | 5,0 | 5,0 |
| Kaliumhydroxid | 9,5 | 9,5 |
| HEDP | 1,5 | 1,5 |
| Nichtionisches Tensid | 2,0 | 2,0 |
| Protease-Zubereitung | 2,4 | 2,4 |
| Amylase-Zubereitung | 0,6 | 0,6 |
| 1,2 Propylenglykol | 5,6 | 5,6 |
| Wasser, Misc | Add 100 | Add 100 |
| pH (10%-ige Lösung, 20°C) | 10,4 | 10,4 |

Die Reinigungsleistung der maschinellen Geschirrspülmittel wurde anhand der IKW Methode beurteilt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben (Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte aus 5 Versuchen)

| Reinigungsleistung | V1 | E1 |
|--------------------|-----|-----|
| Tee | 0,2 | 2,0 |

(Bewertungsskala Reinigungsleistung: 10 = keine Verunreinigung bis 0 = starke Verunreinigung)

Patentansprüche

1. Niederalkalisches, Phosphat- und Bleichmittel-freies maschinelles Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert (10%-ige Lösung; 20°C) zwischen 8 und 12, enthaltend:
 - a) 10 bis 60 Gew.-% Citrat
 - b) 2,0 bis 30 Gew.-% anionisches Polymer, umfassend ungesättigte Dicarbonsäure(n) B.
2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel kein Silikat enthält.
3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel einen pH-Wert (20°C) zwischen 9 und 11,5, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5 aufweist.
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 12 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% Citrat enthält.
5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer b) ein Copolymer, umfassend
 - i) ungesättigte Monocarbonsäure(n) A, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% ungesättigte Monocarbonsäure(n) A, insbesondere Acrylsäure
 - ii) ungesättigte Dicarbonsäure(n) B, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% ungesättigte Dicarbonsäure(n) B, insbesondere Maleinsäure.enthält.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Polymer b) ein Maleinsäure Homopolymer, vorzugsweise mit einer relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 4000 bis 50000 g/mol und insbesondere 6000 bis 40000 g/mol, aufweist
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 2,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% des anionischen Polymers b) enthält.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, organisches Lösungsmittel in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10

Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise organisches Amin und/oder ein Alkanolamine, vorzugsweise um Ethanolamin, in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-% enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-% enthält.

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, Enzym-Zubereitungen in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.

11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% anionisches Copolymer, umfassend
 - i) Acrylsäure
 - ii) Maleinsäure
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- e) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

12. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-% Citrat
- b) 1,5 bis 10 Gew.-% Maleinsäure Homopolymer
- c) 1 bis 8 Gew.-% Phosphonat
- d) 0,2 bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid
- e) 0,1 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitung(en)

13. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der vorherigen Ansprüche.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C durchgeführt wird.

15. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der vorherigen Ansprüche zur Verbesserung der Teereinigung beim maschinellen Geschirrspülen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---------------------------------------------------|
| International application No PCT/EP2009/060070 |
|---------------------------------------------------|

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/20 C11D3/36 C11D3/37 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | US 6 310 023 B1 (KORNAAT WILMA [NL] ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) column 1, lines 4-13; claims 1-4; examples C,D,H,2,4; tables 1,3 column 7, lines 16-20 column 8, lines 14-16 column 6, line 51 | 1,3-5,7, 13 |
| X | WO 95/20030 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 27 July 1995 (1995-07-27) page 1, lines 3-8; claims 1,8-12; examples 1-3,4A,4B page 25, lines 25-29 | 1,3-5,7, 9,13,14 |
| X | EP 0 851 024 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 1 July 1998 (1998-07-01) page 12, lines 32-36; claim 1; examples C,D; table 3 | 1,3-5,7, 10 |
| | ----- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2009

Date of mailing of the international search report

16/11/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klier, Erich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/060070

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | EP 0 530 635 A (BENCKISER GMBH JOH A [DE]) 10 March 1993 (1993-03-10) claims 1-14; tables 1,2 ----- | 1-15 |
| A | WO 2008/095554 A (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; WARKOTSCH NADINE [DE]; ZIPFEL JOHANNES [DE];) 14 August 2008 (2008-08-14) claims 1-15; examples V1,V2,E1; tables 1,2 ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060070

| Patent document cited in search report | Publication date | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| US 6310023 | B1 | 30-10-2001 | AR 026406 A1 | 12-02-2003 |
| | | | AU 1273601 A | 30-05-2001 |
| | | | WO 0136576 A1 | 25-05-2001 |
| WO 9520030 | A | 27-07-1995 | AU 702040 B2 | 11-02-1999 |
| | | | AU 1575695 A | 08-08-1995 |
| | | | BR 9506561 A | 28-10-1997 |
| | | | CA 2180433 A1 | 27-07-1995 |
| | | | DE 69502701 D1 | 02-07-1998 |
| | | | DE 69502701 T2 | 26-11-1998 |
| | | | ES 2118561 T3 | 16-09-1998 |
| EP 0851024 | A | 01-07-1998 | CA 2223467 A1 | 23-06-1998 |
| | | | US 5783540 A | 21-07-1998 |
| EP 0530635 | A | 10-03-1993 | AT 153056 T | 15-05-1997 |
| | | | DE 59208478 D1 | 19-06-1997 |
| | | | DK 0530635 T3 | 29-09-1997 |
| | | | ES 2100985 T3 | 01-07-1997 |
| | | | GR 3023893 T3 | 30-09-1997 |
| WO 2008095554 | A | 14-08-2008 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060070

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/20 C11D3/36 C11D3/37 C11D3/386

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X | US 6 310 023 B1 (KORNAAT WILMA [NL] ET AL) 30. Oktober 2001 (2001-10-30) Spalte 1, Zeilen 4-13; Ansprüche 1-4; Beispiele C,D,H,2,4; Tabellen 1,3 Spalte 7, Zeilen 16-20 Spalte 8, Zeilen 14-16 Spalte 6, Zeile 51 | 1,3-5,7, 13 |
| X | WO 95/20030 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 27. Juli 1995 (1995-07-27) Seite 1, Zeilen 3-8; Ansprüche 1,8-12; Beispiele 1-3,4A,4B Seite 25, Zeilen 25-29 | 1,3-5,7, 9,13,14 |
| X | EP 0 851 024 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 12, Zeilen 32-36; Anspruch 1; Beispiele C,D; Tabelle 3 | 1,3-5,7, 10 |
| | ----- -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 5. November 2009 | 16/11/2009 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Klier, Erich |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060070

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 530 635 A (BENCKISER GMBH JOH A [DE]) 10. März 1993 (1993-03-10) Ansprüche 1-14; Tabellen 1,2 ----- | 1-15 |
| A | WO 2008/095554 A (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; WARKOTSCH NADINE [DE]; ZIPFEL JOHANNES [DE];) 14. August 2008 (2008-08-14) Ansprüche 1-15; Beispiele V1,V2,E1; Tabellen 1,2 ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060070

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6310023 | B1 | 30-10-2001 | AR 026406 A1 | 12-02-2003 |
| | | | AU 1273601 A | 30-05-2001 |
| | | | WO 0136576 A1 | 25-05-2001 |
| WO 9520030 | A | 27-07-1995 | AU 702040 B2 | 11-02-1999 |
| | | | AU 1575695 A | 08-08-1995 |
| | | | BR 9506561 A | 28-10-1997 |
| | | | CA 2180433 A1 | 27-07-1995 |
| | | | DE 69502701 D1 | 02-07-1998 |
| | | | DE 69502701 T2 | 26-11-1998 |
| | | | ES 2118561 T3 | 16-09-1998 |
| EP 0851024 | A | 01-07-1998 | CA 2223467 A1 | 23-06-1998 |
| | | | US 5783540 A | 21-07-1998 |
| EP 0530635 | A | 10-03-1993 | AT 153056 T | 15-05-1997 |
| | | | DE 59208478 D1 | 19-06-1997 |
| | | | DK 0530635 T3 | 29-09-1997 |
| | | | ES 2100985 T3 | 01-07-1997 |
| | | | GR 3023893 T3 | 30-09-1997 |
| WO 2008095554 | A | 14-08-2008 | KEINE | |