

(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  
18. Juni 2009 (18.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/074403 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*CIID 3/39* (2006.01)      *CIID 17/04* (2006.01)  
*CIID 17/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064969

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. November 2008 (05.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 059 970.8  
11. Dezember 2007 (11.12.2007) 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): **HOLDERBAUM, Thomas** [DE/DE]; Wilhelmine-Fliehdner-Strasse 12, 40723 Hilden (DE). **ZIPFEL, Johannes** [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (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, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to two- or multi-phase detergents or cleaning agents which comprise a) a bleaching agent, b) a bleach activator, c) a bleach catalyst, selected from the group of bleach boosting transition metal salts and transition metal complexes, the bleaching agent a) being present in a separate phase of the detergents or cleaning agents separate from components b) and c). The detergents or cleaning agents according to the invention are characterized in that the bleach activator b) is used in particulate form and the bleach activator particles comprise, based on their total weight, a percentage in bleach activator of more than 80% by weight. The detergents or cleaning agents according to the invention have a good cleaning power on bleachable soiling.

(57) Zusammenfassung: Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend a) ein Bleichmittel, b) einen Bleichaktivator, c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen, zeichnen sich durch eine verbesserte Reinigungsleistung insbesondere an bleichbaren Anschmutzungen aus.

WO 2009/074403 A1



## Reinigungsmittel

---

Die vorliegende Patentanmeldung beschreibt Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr. Gegenstand dieser Anmeldung sind insbesondere zwei- oder mehrphasige maschinelle Geschirrspülmittel, die Bleichkatalysatoren enthalten.

An maschinell gespültes Geschirr werden heute 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.

In der europäischen Patentanmeldung EP 481 793 A1 (Unilever) werden Reinigungsmitteltabletten offenbart, die Natriumpercarbonat enthalten, welches nach Lehre dieser Anmeldung vorzugsweise von anderen, seiner Stabilität abträglichen Bestandteilen getrennt, beispielsweise in einer separaten Schicht, konfektioniert wird.

Bleichkatalysatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Form vorgefertigter Granulate eingesetzt. So beschreiben die europäischen Patente EP 458 397 B1 (Unilever), EP 458 398 B1 (Unilever) und EP 530 870 B1 (Unilever) Bleichkatalysatoren auf Grundlage verschiedener Mangan-haltiger Übergangsmetallkomplexe.

Verfahren zur Herstellung von Bleichkatalysatorgranulaten werden in den Offenlegungsschriften EP 544 440 A2 (Unilever) und WO 95/06710 A1 (Unilever) offenbart. Kennzeichnend für die dort beschriebenen Verfahren ist der Einsatz großer Mengen Bindemittel, die gegebenenfalls als Schmelzen eingesetzt werden, wobei diese Verfahrensweise Kühl- und/oder Trocknungsstufen einschließt, welche den Einsatz zusätzlicher Apparate wie Wirbelschichtanlagen bedingt.

Trotz ihrer unbestrittenen Bleichwirkung kann der Einsatz von Bleichkatalysatoren für den Fachmann jedoch noch nicht als in jeder Beziehung befriedigend bezeichnet werden. So werden trotz des Einsatzes von Bleichkatalysatoren insbesondere in niederalkalischen, beispielsweise Phosphat-freien, maschinellen Geschirrspül-

mitteln häufig unerwartet schlechte Bleichwirkungen beobachtet. Weiterhin lässt die Lagerstabilität von Bleichkatalysator-haltigen Reinigungsmitteln häufig zu wünschen übrig.

In Anbetracht dieser Ausgangssituation bestand demnach die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung in der Bereitstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels, welches eine verbesserte Reinigungsleistung insbesondere an bleichbaren Anschmutzungen aufweist.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Bleichwirkung maschineller Geschirrspülmittel durch die Konfektionierung von Wirkstoffkombinationen aus Bleichmittel, Bleichaktivator und Bleichkatalysator in zwei- oder mehrphasigen Dosiereinheiten mit einem optimierten Phasensplit und den Einsatz spezifischer Bleichaktivatorgraunate mit hohem Bleichaktivatorgehalt gesteigert werden kann.

Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend

- a) ein Bleichmittel
- b) einen Bleichaktivator
- c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel ist der Umstand, dass das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteile b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt. Der Anspruchsgegenstand umfasst damit zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen die Gesamtmenge des Bleichmittels a) von der Gesamtmenge der Bestandteile b) und c) getrennt in einer separaten Phase vorliegt.

Bevorzugte Anspruchsgegenstände sind damit:

- Zweiphasige- Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend
  - a) ein Bleichmittel
  - b) einen Bleichaktivator
  - c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form einge-

setzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

• Dreiphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend

- a) ein Bleichmittel
- b) einen Bleichaktivator
- c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

• Vierphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend

- a) ein Bleichmittel
- b) einen Bleichaktivator
- c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

Erfindungsgemäße mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als ersten wesentlichen Bestandteil ein Bleichmittel, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. 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 persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Bevorzugte zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichmittel a) um ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise um Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt um ein beschichtetes Natriumpercarbonat handelt.

Der Gewichtsanteil des Bleichmittels a), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6 und 15 Gew.-%.

Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten erfindungsgemäße zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel Bleichaktivatoren. 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 Tetraacetylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

Zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichaktivator b) um einen Bleichaktivator aus der Gruppe der acetylierten Amine, vorzugsweise um Tetraacetylendiamin (TAED) handelt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

Zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Bleichaktivators b), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 6 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Bleichaktivatorgranulat ist dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweist. Für die weiter oben beschriebene Bleichwirkung hat es sich dabei als vorteilhaft erwiesen, in dem Granulat einen möglichst hohen Bleichaktivatorgehalt zu realisieren.

Bevorzugte erfindungsgemäße zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 85 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 90 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 95 Gew.-% und insbesondere oberhalb 97 Gew.-% aufweist.

Bezüglich der weiteren neben dem Bleichaktivator in dem Bleichaktivatorgranulat b) enthaltenen Wirk- und Hilfsstoffe hat es sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, den Gehalt an polymeren Granulationshilfsmitteln und Stabilisatoren zu begrenzen.

Zur Gruppe der polymeren Granulationshilfsmittel zählen dabei die natürlichen, insbesondere jedoch die synthetischen organischen Polymere, beispielsweise die polymeren Polycarboxylate oder die polymeren Polysulfonate. Die Gruppe der Stabilisatoren schließt insbesondere die weiter unten beschriebenen Phosphonate ein.

Bevorzugte erfindungsgemäße zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% eines polymeren Granulationshilfsmittels enthält.

Bevorzugte erfindungsgemäße zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% stabilisierender Zusätze enthält.

Neben den erfindungsgemäß eingesetzten Bleichaktivatorgranulaten mit einem Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% können die zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel selbstverständlich auch Bleichaktivatorgranulate enthalten, die weniger als 80 Gew.-% Bleichaktivator enthalten, allerdings ist es bevorzugt, den Anteil dieser Bleichaktivatorgranulate mit weniger als 80 Gew.-% Bleichaktivator am Gesamtgewicht der zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu begrenzen. Bevorzugt werden zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 4 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere keinen Bleichaktivator enthalten, der in partikulärer Form vorliegt und, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator unterhalb 80 Gew.-% aufweist.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel als dritten wesentlichen Bestandteil mindestens einen Bleichkatalysator c). 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.

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 makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triaza-

cyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  (OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

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 (Me<sub>3</sub>-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me<sub>4</sub>-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

Zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichkatalysator c) um einen Komplex des Mangans, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me<sub>3</sub>-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me<sub>4</sub>-TACN) handelt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

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

Zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Bleichkatalysators c), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels zwischen 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 bis 1,0 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

(Soweit nicht anders angegeben bezeichnen die aufgeführten Gewichtsanteile in dieser wie in allen folgenden Tabellen die Gesamtmengen der in dem zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltenen Bestandteile.)

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1] *	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator <sup>a</sup> [≠1] **	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0

<sup>a</sup> soweit nicht anders angegeben, bezeichnet der Ausdruck „Bleichaktivator“ in dieser wie in allen folgenden Tabellen erfindungsgemäße Bleichaktivatoren in partikulärer Form, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweist

\* [1] = Phase 1 (in dieser wie in allen nachfolgenden Tabellen)

\*\* [≠1] = Phase, bei der es nicht um Phase 1 handelt (in dieser wie in allen nachfolgenden Tabellen)

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Natriumpercarbonat [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Natriumpercarbonat [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
TAED [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Natriumpercarbonat [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
TAED [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Mn-Me <sub>3</sub> -TACN Komplex [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0

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

Zu den Gerüststoffe zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.



Mit Vorzug werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, 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.

Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

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.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind frei von wasserunlöslichen Aluminiumsilikaten wie den zur Wasserenthärtung eingesetzten natürlichen oder synthetischen Zeolithen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

Als weiteren bevorzugten Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens ein als Enthärter wirksames Säuregruppen-haltigen Polymer. Das Säuregruppen-haltige Polymer umfasst mindestens ein Säuregruppen-haltiges Monomer sowie gegebenenfalls weitere(s) nichtionische(s), vorzugsweise hydrophobe(s) Monomer(e).

Der Gewichtsanteil dieses Polymers bzw. dieser Polymere am Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 20 Gew.-%.

Wasch- oder Reinigungsmittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 20 Gew.-% Copolymer(e), umfassend

- i) mindestens ein Säuregruppen-haltiges Monomer
- ii) gegebenenfalls weitere(s) nichtionische, vorzugsweise hydrophobe Monomer(e)

enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

In Bezug auf die Verbesserung der Bleichleistung haben sich insbesondere solche Copolymere als besonders wirkungsvoll erwiesen, bei denen das Säuregruppen-haltige Monomer i) eine Carbonsäuregruppe und/oder eine Sulfonsäuregruppe aufweist.

Als ungesättigte Carbonsäuren i) werden in diesen speziellen Copolymeren c) mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-H$ ,  $-CH_3$ , 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.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylene-malonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Carbonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein zusätzliches ionisches Monomer.

Eine erste Gruppe bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmittel ist daher dadurch gekennzeichnet, dass sie Copolymer(e), umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) gegebenenfalls weitere(s) nichtionische, vorzugsweise hydrophobe Monomer(e)

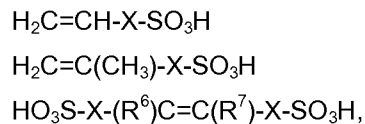
enthalten.

Eine zweite Gruppe bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmittel ist daher dadurch gekennzeichnet, dass sie Copolymer(e), umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Sulfonsäuren
  - ii) gegebenenfalls weitere(s) nichtionische, vorzugsweise hydrophobe Monomer(e)
- enthalten.

Diese mit Vorzug eingesetzten Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere enthalten als Monomer i) vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere der Formel  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ , in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> 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 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

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.

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.

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.

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  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben wenigstens einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Monomer weiterhin wenigstens ein zusätzliches ionisches Monomer.

Als weitere nichtionische, vorzugsweise hydrophobe Monomer(e) enthalten die Säuregruppenhaltigen Polymere 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, -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-, -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.

Besonders bevorzugte ungesättigte Kohlenwasserstoffreste 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, Ethylcyclohexen, 1-Octen,  $\alpha$ -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- $\alpha$ -Olefin, 2-Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Polymerhaltige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 17 [Gew.-%]	Rezeptur 18 [Gew.-%]	Rezeptur 19 [Gew.-%]	Rezeptur 20 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Säuregruppen-haltiges Polymer *	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1 bis 20	1 bis 20

\* Copolymer(e), umfassend

i) mindestens ein Säuregruppen-haltiges Monomer

ii) gegebenenfalls weitere(s) nichtionische, vorzugsweise hydrophobe Monomer(e)

als Bestandteil der Phase [1] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, werden die Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie 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 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 mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Gerüststoffe sind weiter 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.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

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.

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

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden. Entsprechende Polymere wurden bereits weiter oben als Bestandteile erfindungsgemäßer Bleichaktivatorgranulate beschrieben, weshalb zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle auf die dortigen Ausführungen verwiesen wird.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen bei 3 bis 15 Gew.-%.

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.

Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin mindestens ein Phosphonat, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), enthält, welches gemeinsam mit dem Bleichmittel a) in einer Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Der Gewichtsanteil der Phosphonate beträgt vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Phosphonat-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:



Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 21 [Gew.-%]	Rezeptur 22 [Gew.-%]	Rezeptur 23 [Gew.-%]	Rezeptur 24 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [ $\neq$ 1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [ $\neq$ 1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Phosphonat *	0,5 bis 14	1 bis 12	1 bis 12	2 bis 8

\* als Bestandteil der Phase [1] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinelle Geschirrspülmittel Methylglycindiessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure, wobei der Gewichtsanteil der Methylglycindiessigsäure oder des Salzes der Methylglycindiessigsäure vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-% beträgt.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

Als nichtionische Tenside können die 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.

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  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -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  $C_{6-20}$ -Monohydroxyalkanolen oder  $C_{6-20}$ -Alkylphenolen oder  $C_{16-20}$ -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 ( $C_{16-20}$ -Alkohol), vorzugsweise einem  $C_{18}$ -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.

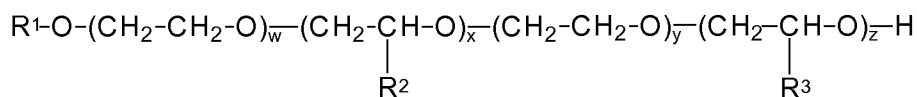
Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren Talgfettalkoholen mit 20 bis 30 EO und Silikonentschäumern eingesetzt.

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.

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 schwach-schäumende 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  $R^1$  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  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Bevorzugt sind insbesondere nichtionische Tenside, 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  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ , 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  $-CH_2CH_2$ ,  $-CH_2CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$  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  $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$ , 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  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , 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.

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

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden 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 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.

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.

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.

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

In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Tensid-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 25 [Gew.-%]	Rezeptur 26 [Gew.-%]	Rezeptur 27 [Gew.-%]	Rezeptur 28 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Nichtionisches Tensid *	01, bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6

\* als Bestandteil der Phase [1] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

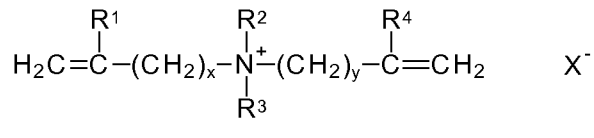
Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

„Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymerelement 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 Amidgruppen von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierten Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

„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.

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 substituierter  $C_{1-30}$  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.

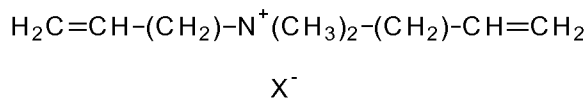
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht;  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  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.  $\text{X}^-$  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.

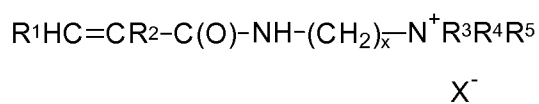
Bevorzugte Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , und  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ .

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



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

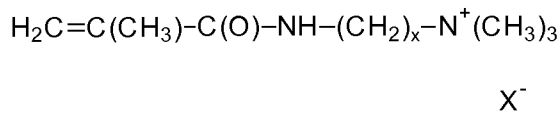
Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  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.

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationsche Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der  $\text{R}^1$  für H und  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



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

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

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.

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/Alkyl-aminoalkyl(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.



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

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

Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/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.

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.

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  $1 \times 10^{-6}$  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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

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 4,5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Enzym-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 29 [Gew.-%]	Rezeptur 30 [Gew.-%]	Rezeptur 31 [Gew.-%]	Rezeptur 32 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Enzym-Zubereitung [≠1]	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8

\* als Bestandteil der Phase [1] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe.

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

Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

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.

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

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.

Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoff-haltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in Reinigungsmitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel enthalten.

Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin ein Silberschutzmittel enthält, welches gemeinsam mit dem Bleichmittel a) in einer Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Silberschutzmittel-haltige Wasch- oder Reinigungsmittel können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 33 [Gew.-%]	Rezeptur 34 [Gew.-%]	Rezeptur 35 [Gew.-%]	Rezeptur 36 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Silberschutzmittel [1]	0,05 bis 6	0,05 bis 6	0,2 bis 2,5	0,2 bis 2,5

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 37 [Gew.-%]	Rezeptur 38 [Gew.-%]	Rezeptur 39 [Gew.-%]	Rezeptur 40 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator <sup>b</sup> [1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Silberschutzmittel [1]	0,05 bis 6	0,05 bis 6	0,2 bis 2,5	0,2 bis 2,5

<sup>b</sup> Bleichaktivator in partikulärer Form, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator unterhalb 80 Gew.-% aufweist

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.

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.

Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen.

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

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.

Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter 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. 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. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen 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.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel liegen in Form zwei- oder mehrphasiger Angebotsformen, vorzugsweise in Form zwei-, drei-, oder vierphasiger Angebotsformen vor.

Diese Angebotsformen selbst sind vorzugsweise in Form einer Dosiereinheit konfektioniert. Die Bezeichnung „Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheit“ bezeichnet in der vorliegenden Anmeldung dabei insbesondere solche Angebotsformen, welche die zur Durchführung einzelner Reinigungsgänge ausreichende Menge wasch- und reinigungsaktiver Substanzen enthalten. Derartige Angebotsformen weisen beispielsweise vorzugsweise ein Gewicht zwischen 8 und 35 g, bevorzugt zwischen 10 und 30 g und insbesondere zwischen 12 und 25 g auf. Das Volumen der Formkörper liegt dabei üblicherweise im Bereich zwischen 5 und 40 ml, bevorzugt zwischen 8 und 30 ml und insbesondere zwischen 12 und 20 ml.

Besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheiten weisen Abmessungen im Bereich 5 cm x 3 cm x 3 cm, vorzugsweise im Bereich 4,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm, besonders bevorzugt im Bereich 4 cm x 2 cm, 2 cm auf.

Als „Phase“ dieser zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheiten werden im Rahmen dieser Anmeldung makroskopisch sichtbare Bereiche dieser Dosiereinheiten bezeichnet. Im Falle von tablettierte Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheiten sind dies beispielsweise Schichten oder Kerne. Im Falle von Dosiereinheiten in Form von Spritzgußkörpern oder Folienbeuteln werden die in den Aufnahmekammern dieser Dosiereinheiten voneinander getrennt vorliegenden wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitungen als „Phasen“ bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittels können feste oder flüssige Phasen oder Kombinationen fester und flüssiger Phasen aufweisen.

Beispiele für die zuvor beschriebenen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteldosiereinheiten sind, wie zuvor ausgeführt, zwei- oder mehrschichtige Tabletten, Spritzgußkörper mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern oder Folienbeutel mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel in Form einer zwei- oder mehrphasiger, vorzugsweise einer zwei- oder mehrschichtigen Tabletten vor.

Die einzelnen Phasen der zwei- oder mehrphasigen Basistablette oder Kerntablette sind vorzugsweise in Schichten angeordnet. Der Gewichtsanteil der kleinsten Phase beträgt, bezogen auf die gesamte Tablette vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-% und insbesondere mindestens 20 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Phase mit dem höchsten Gewichtsanteil an der Tablette beträgt bei zwei-phasigen Tabletten vorzugsweise nicht mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 55 und 70 Gew.-%. Bei dreiphasigen Tabletten beträgt der Gewichtsanteil der Phase mit

dem höchsten Gewichtsanteil an der Tablette vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 35 und 60 Gew.-%.

Die Herstellung der Geschirrspülmitteltabletten erfolgt bevorzugt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung teilchenförmiger Vorgemische. Hierbei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das teilchenförmige Vorgemisch eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,4 und 3,0 mm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 2,5 mm und insbesondere zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Verpressung bei Pressdrücken von 0,01 bis 50 kNcm<sup>-2</sup>, vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm<sup>-2</sup> und insbesondere von 1 bis 25 kNcm<sup>-2</sup> erfolgt.

Die Dichte erfindungsgemäß bevorzugter Geschirrspülmitteltabletten beträgt zwischen 1,1 und 1,8 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise zwischen 1,2 und 1,7 g/cm<sup>3</sup> und insbesondere zwischen 1,3 und 1,6 g/cm<sup>3</sup>.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass ein teilchenförmiges Vorgemisch, umfassend

- a) ein Bleichmittel
- b) einen Bleichaktivator
- c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

hergestellt und derart zu einer Tablette verpresst wird, dass das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden:

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 41 [Gew.-%]	Rezeptur 42 [Gew.-%]	Rezeptur 43 [Gew.-%]	Rezeptur 44 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Gerüststoff *	1 bis 60	2 bis 50	5 bis 50	10 bis 50
Säuregruppen-haltiges Polymer *	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1 bis 20	1 bis 20
Nichtionisches Tensid *	01, bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Enzym-Zubereitung [≠1]	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8

\* Bestandteil der Phasen [1] und/oder [2] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

Inhaltsstoff [Phase]	Rezeptur 45 [Gew.-%]	Rezeptur 46 [Gew.-%]	Rezeptur 47 [Gew.-%]	Rezeptur 48 [Gew.-%]
Sauerstoffbleichmittel [1]	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20	6 bis 15
Bleichaktivator <sup>b</sup> [1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichaktivator [≠1]	0,1 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8	1 bis 6
Bleichkatalysator [≠1]	0,001 bis 3	0,001 bis 3	0,01 bis 2	0,01 bis 1,0
Gerüststoff *	1 bis 60	2 bis 50	5 bis 50	10 bis 50
Säuregruppen-haltiges Polymer *	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1 bis 20	1 bis 20
Nichtionisches Tensid *	01, bis 15	0,2 bis 10	0,5 bis 8	1 bis 6
Enzym-Zubereitung [≠1]	0,1 bis 12	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Silberschutzmittel [1]	0,05 bis 6	0,05 bis 6	0,2 bis 2,5	0,2 bis 2,5

<sup>b</sup> Bleichaktivator in partikulärer Form, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator unterhalb 80 Gew.-% aufweist

\* Bestandteil der Phasen [1] und/oder [2] und/oder einer oder mehrerer weiterer Phasen

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muss.

Wie eingangs erwähnt lassen sich die Tabletten im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mehrphasig, insbesondere mehrschichtig, ausgestalten. Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei



die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne dass die leicht angepresste erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Herstellbar sind weiterhin Muldentabletten, die auf ihrer Oberseite eine Mulde (einen einseitig geöffneten von Stegen und einer Grundfläche begrenzter Hohlraum) aufweisen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel weisen die Form einer Muldentablette mit einem in die Mulde eingelegten, vorzugsweise verpressten, Kern auf.

Entsprechende Verfahren zur Herstellung einer Geschirrspülmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass ein teilchenförmiges Vorgemisch, umfassend

- a) ein Bleichmittel
- b) einen Bleichaktivator
- c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,

hergestellt und derart zu einer Muldentablette verpresst wird, dass das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfasst werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel in Form spritzgegossener Dosiereinheiten mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern vor.

Spritzgießen bezeichnet dabei das Umformen einer Formmasse derart, dass die in einem Massezylinder für mehr als einen Spritzgießvorgang enthaltene Masse unter Wärmeeinwirkung plastisch erweicht und unter Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines vorher geschlossenen Werkzeuges einfließt. Das Verfahren wird hauptsächlich bei nichthärtbaren Formmassen angewendet, die im Werkzeug durch Abkühlen erstarren. Der Spritzguß ist ein sehr wirtschaftliches modernes Verfahren zur Herstellung spanlos geformter Gegenstände und eignet sich besonders für die automatisierte Massenfertigung. Im praktischen Betrieb erwärmt man die thermoplastische Formmassen (Pulver, Körner, Würfel, Pasten u. a.) bis zur Verflüssigung (bis 180 °C) und spritzt sie dann unter hohem Druck (bis 140 MPa) in geschlossene, zweiteilige, das heißt aus Gesenk (früher Matrize) und Kern (früher Patrize) bestehende, vorzugsweise wassergekühlte Hohlformen, wo sie abkühlen und erstarren. Einsetzbar sind Kolben- und Schneckenstritzgußmaschinen. Als Formmassen (Spritzgußmassen) eignen sich wasserlösliche Polymere wie beispielsweise Celluloseether, Pektine, Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Alginate, Gelatine oder Stärke.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemäßen zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von Folienbeuteln mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern vor.

Die Folienbeutel werden vorzugsweise durch Tiefziehen eines folienartigen Hüllmaterials erhalten. Das Tiefziehen erfolgt dabei vorzugsweise durch Verbringen des Hüllmaterials über eine in einer die Tiefziehebene bildenden Matrize befindlichen Aufnahmemulde und Einformen des Hüllmaterials in diese Aufnahmemulde durch Einwirkung von Druck und/oder Vakuum verformt wird. Das Hüllmaterial kann vor dabei vor oder während des Einformens durch die Einwirkung von Wärme und/oder Lösungsmittel und/oder Konditionierung durch gegenüber Umgebungsbedingungen veränderten relativen Luftfeuchten und/oder Temperaturen vorbehandelt werden. Die Druckeinwirkung kann durch zwei Teile eines Werkzeugs erfolgen, welche sich wie Positiv und Negativ zueinander verhalten und einen zwischen diese Werkzeuge verbrachten Film beim Zusammendrücken verformen. Als Druckkräfte eignet sich jedoch auch die Einwirkung von Druckluft und/oder das Eigengewicht der Folie und/oder das Eigengewicht einer auf die Oberseite der Folie verbrachten Aktivsubstanz.

Als Folienmaterialien eignen sich wasserlösliche Polymere wie beispielsweise Celluloseether, Pektine, Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Alginate, Gelatine oder Stärke.

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. 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 Enthärterosalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass diese Verfahren bei Temperaturen bis maximal 55°C, vorzugsweise bis maximal 50°C durchgeführt werden.

Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen aus. Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Bleichleistung beim maschinellen Geschirrspülen, insbesondere zur Beseitigung von Teeanschmutzungen.

## Beispiele

In einer Geschirrspülmaschine (Miele G 698) wurde bei einer Wasserhärte von 21°dH und einer Temperatur von 50°C angeschmutztes Geschirr einer maschinellen Reinigung unterzogen, wobei jeweils 21 g der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel in Form zweiphasiger Tabletten eingesetzt wurden.

	Inhaltsstoff	V1 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]
Phase [1]	Natriumpercarbonat	15	15
Phase [2]	TAED	3,9 *	3 **
	Mn-Me <sub>3</sub> -TACN Komplex	0,05	0,05
Phase [1] und/oder [2]	Kaliumtripolyphosphat	30	30
	Natriumcarbonat	12	12
	HEDP	2	2
	Anionisches Copolymer	20	20
	Nichtionisches Tensid	5	5
	Protease-Zubereitung	1,5	1,5
	Amylase-Zubereitung	1,5	1,5
	Misc	Add 100	Add 100
Teereinigung		5,0	6,5

\* Bleichaktivatorgranulat mit einem TAED Gehalt von 78 Gew.-%

\*\* partikulärer Bleichaktivator mit einem TAED Gehalt oberhalb 97 Gew.-%

Die Teereinigung der maschinellen Geschirrspülmittel wurde anhand der IKW Methode beurteilt (Bewertungsskala Teereinigung: 10 = keine Verunreinigung bis 0 = starke Verunreinigung).

Die angegebenen Werte ergeben sich als Mittelwerte Reinigungsversuchen, die unmittelbar nach Herstellung der Geschirrspülmitteltabletten sowie nach 4-wöchiger Lagerung durchgeführt wurden.

## Patentansprüche

1. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend
  - a) ein Bleichmittel
  - b) einen Bleichaktivator
  - c) einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe,wobei das Bleichmittel a) getrennt von den Bestandteilen b) und c) in einer separaten Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) in partikulärer Form eingesetzt wird und die Bleichaktivatorpartikel, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 80 Gew.-% aufweisen.
2. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichmittel a) um ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise um Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt um ein beschichtetes Natriumpercarbonat handelt.
3. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Bleichmittels a), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6 und 15 Gew.-% beträgt.
4. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichaktivator b) um einen Bleichaktivator aus der Gruppe der acetylierten Amine, vorzugsweise um Tetraacetylendiamin (TAED) handelt.
5. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Bleichaktivators b), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 6 Gew.-% beträgt.
6. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, einen Gehalt an Bleichaktivator oberhalb 85 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 90 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 95 Gew.-% und insbesondere oberhalb 97 Gew.-% aufweist.
7. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt

weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% eines polymeren Granulationshilfsmittels enthält.

8. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichaktivator b) als Bleichaktivatorgranulat vorliegt, das, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% stabilisierender Zusätze enthält.

9. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Bleichkatalysator c) um einen Komplex des Mangans, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan ( $\text{Me}_4\text{-TACN}$ ) handelt.

10. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Bleichkatalysators c), bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels zwischen 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 bis 1,0 Gew.-% beträgt.

11. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin ein Phosphonat, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), enthält, welches gemeinsam mit dem Bleichmittel a) in einer Phase des Wasch- oder Reinigungsmittels vorliegt.

12. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel in Form einer zwei- oder mehrphasigen, vorzugsweise einer zwei- oder mehrschichtigen Tablette vorliegt.

13. Zwei- oder mehrphasiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel in Form einer spritzgegossenen Dosiereinheit mit zwei oder mehr voneinander getrennten Aufnahmekammern vorliegt.

14. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz maschineller Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf des Reinigungsverfahrens kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert wird.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2008/064969

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C11D3/39 C11D17/00 C11D17/04  
 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.
A	DE 22 63 939 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 11 July 1974 (1974-07-11) page 16, last paragraph; claims	1-15
A	WO 92/02608 A (HENKEL KGAA) 20 February 1992 (1992-02-20) claims; examples	1-15
A	US 2005/113279 A1 (DESMARESCAUX PHILIPPE M ET AL) 26 May 2005 (2005-05-26) claims; example 1	1-15
A	EP 0 075 818 A (BASF AG) 6 April 1983 (1983-04-06) claims; example 1	1-15
A	WO 01/42417 A (HENKEL KGAA) 14 June 2001 (2001-06-14) claims	1-15

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	*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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
*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)	*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.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  5 Februar 2009	Date of mailing of the international search report  13/02/2009
---	--

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  Hillebrecht, Dieter
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/064969

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2263939	A1	11-07-1974	AT 337645 B	11-07-1977
			BE 801658 A1	02-01-1974
			CH 594047 A5	30-12-1977
			FR 2236930 A1	07-02-1975
			GB 1423536 A	04-02-1976
			IT 994913 B	20-10-1975
			NL 7307820 A	07-01-1974
WO 9202608	A	20-02-1992	DE 4024759 A1	06-02-1992
			EP 0541603 A1	19-05-1993
			JP 5509119 T	16-12-1993
			US 5334324 A	02-08-1994
US 2005113279	A1	26-05-2005	AT 342341 T	15-11-2006
			DE 60308935 T2	06-09-2007
			EP 1352949 A1	15-10-2003
			ES 2274190 T3	16-05-2007
			FR 2838131 A1	10-10-2003
EP 0075818	A	06-04-1983	CA 1217301 A1	03-02-1987
			ES 8501794 A1	01-03-1985
			US 4695397 A	22-09-1987
WO 0142417	A	14-06-2001	AU 2838401 A	18-06-2001
			CA 2327971 A1	10-06-2001
			DE 19959589 A1	12-07-2001



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/064969

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. C11D3/39 C11D17/00 C11D17/04

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes 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.
A	DE 22 63 939 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 11. Juli 1974 (1974-07-11) Seite 16, letzter Absatz; Ansprüche	1-15
A	WO 92/02608 A (HENKEL KGAA) 20. Februar 1992 (1992-02-20) Ansprüche; Beispiele	1-15
A	US 2005/113279 A1 (DESMARESCAUX PHILIPPE M ET AL) 26. Mai 2005 (2005-05-26) Ansprüche; Beispiel 1	1-15
A	EP 0 075 818 A (BASF AG) 6. April 1983 (1983-04-06) Ansprüche; Beispiel 1	1-15
A	WO 01/42417 A (HENKEL KGAA) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Ansprüche	1-15

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. Februar 2009	13/02/2009
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  Hillebrecht, Dieter

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2008/064969**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2263939	A1	11-07-1974	AT 337645 B	11-07-1977
			BE 801658 A1	02-01-1974
			CH 594047 A5	30-12-1977
			FR 2236930 A1	07-02-1975
			GB 1423536 A	04-02-1976
			IT 994913 B	20-10-1975
			NL 7307820 A	07-01-1974
WO 9202608	A	20-02-1992	DE 4024759 A1	06-02-1992
			EP 0541603 A1	19-05-1993
			JP 5509119 T	16-12-1993
			US 5334324 A	02-08-1994
US 2005113279	A1	26-05-2005	AT 342341 T	15-11-2006
			DE 60308935 T2	06-09-2007
			EP 1352949 A1	15-10-2003
			ES 2274190 T3	16-05-2007
			FR 2838131 A1	10-10-2003
EP 0075818	A	06-04-1983	CA 1217301 A1	03-02-1987
			ES 8501794 A1	01-03-1985
			US 4695397 A	22-09-1987
WO 0142417	A	14-06-2001	AU 2838401 A	18-06-2001
			CA 2327971 A1	10-06-2001
			DE 19959589 A1	12-07-2001