

(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
14. August 2008 (14.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/095563 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/37 (2006.01) C11D 1/72 (2006.01)

Taubenstrasse 2, 40479 Düsseldorf (DE). **HOLDER-BAUM, Thomas** [DE/DE]; Wilhelmine-Fliedner-Strasse 12, 40723 Hilden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063331

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Dezember 2007 (05.12.2007)

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102007006629.7 6. Februar 2007 (06.02.2007) DE

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

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **WARKOTSCH, Nadine** [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 26, 40593 Düsseldorf (DE). **ZIPFEL, Johannes** [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Weg 1, 40724 Hilden (DE). **KESSLER, Arnd** [DE/DE]; Humboldtstrasse 53, 40789 Monheim am Rhein (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). **DÜFFELS, Arno** [DE/DE];

Veröffentlicht:

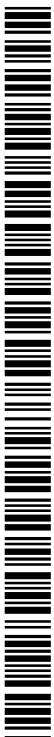
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: DETERGENT

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a phosphate-free dishwasher detergent which contains a builder, bleaching agents, and also a) a copolymer comprising i) monomers from the group of mono- or polyunsaturated carboxylic acids; ii) monomers of general formula $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, wherein R^1 to R^3 independently represent -H, -CH₃ or -C₂H₅, X represents an optional spacer group that is selected from -CH₂-, -C(O)O- and -C(O)-NH-, and R^4 represents a straight-chain or branched saturated alkyl group with 2 to 22 carbon atoms or an unsaturated, preferably aromatic group with 6 to 22 carbon atoms; iii) optionally further monomers, b) a nonionic surfactant of general formula $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, wherein R^1 represents a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₄ alkyl or -alkenyl group; R^2 represents a linear or branched hydrocarbon group with 2 to 26 carbon atoms; A, A', A'' and A''' independently represent a group selected from -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-, w, x, y and z represent values between 0.5 and 120, wherein x, y and/or z can be 0. The detergent according to the invention has good cleaning and rinsing results which are comparable to those of phosphate-containing dishwasher detergents or even outdo them.

(57) Zusammenfassung: Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin a) Copolymer umfassend i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren; ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht; iii) gegebenenfalls weitere Monomere; b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)- stehen, w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können; zeichnen sich durch Reinigungs- und Klarspülergebnisse aus, die denen phosphathaltiger maschineller Geschirrspülmittel vergleichbar sind oder diese sogar übertreffen.



WO 2008/095563 A1

Reinigungsmittel

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Es wurde festgestellt, dass maschinelle Geschirrspülmittel, die neben Gerüststoff und Bleichmittel weiterhin auch spezifische nichtionische Tenside und spezifische hydrophob modifizierte Copolymere aufweisen auch ohne Zusatz von Alkalimetallphosphaten eine hervorragende Belagsinhibierung sowie Reinigungs- und Klarspüleleistung aufweisen

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

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

atomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

iii) gegenbenenfalls weitere Monomere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Ein erster wesentlicher Bestandteil erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel ist das hydrophob modifizierte Copolymer a), umfassend die Monomere i) und ii).

Als Monomere i) aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

- i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene

Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x-(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z-\text{R}^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

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

Als nichtionische Monomere ii) werden Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt. Besonders bevorzugte derartige Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, -Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- -Olefin, 2-Styrol, -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäureester-arylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

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

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) 4 bis 18 Gew.-% Copolymer umfassend

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

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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

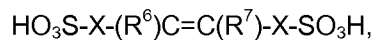
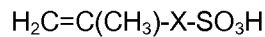
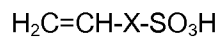
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer d) neben den Monomeren i) und ii) weiterhin ein drittes Monomer iii) aus der Gruppe der Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomere.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

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 Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte

maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen 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

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^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

iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A , A' , A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w , x , y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x , y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside der allgemeinen $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel weisen einen Gewichtsanteil dieses nichtionischen Tensids b) von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% auf.

Als besonders vorteilhaft in Bezug auf die Reinigungs- und Klarspüleleistung haben sich nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-R}^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, und A' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) stehen, und
- w, x, für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen

Besonders bevorzugt werden dabei maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest CH₂CH₂ und A' für einen Rest -CH₂CH₂-CH₂ oder -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 2 und 40 steht, während x für Werte zwischen 0,5 und 2 steht.

Bevorzugt werden dabei insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und

- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgeannten 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 vorgeannten 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 vorgeannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

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

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und weitere organische Cobuilder 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.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-% Citrat enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Citrat bzw. Citronensäure haben sich

als die in Kombination mit den spezifischen hydrophob modifizierten Copolymeren und den spezifischen nichtionischen Tensiden in Bezug auf die Reinigungsleistung wie die Klarspüleistung und Belagsinhibierung wirksamsten Gerüststoffe erwiesen.

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

a) Copolymer umfassend

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

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

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

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

a) Copolymer umfassend

- i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen 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
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^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
- iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
 - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Mit Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y H_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

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

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

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

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

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

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

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten weiterhin ein oder mehrere Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

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

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

Phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, Gerüststoff, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen 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

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A , A' , A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w , x , y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x , y und/oder z auch 0 sein können.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind:

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

a) Copolymer umfassend

i) Monomere aus der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen 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

ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere

b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

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

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

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

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

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-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

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

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

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Bleichwirkung von Bleichkatalysatoren aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe durch den Zusatz hydrophob modifizierter Säure-haltiger Copolymere gesteigert werden kann.

Ein bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein phosphat-freies, Bleichmittel-haltiges maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend

a) Copolymer umfassend

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

b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können;

c) Citrat

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

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

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

¹ Copolymer umfassend

- i) Monomere aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

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

iii) gegebenenfalls weitere Monomere

² nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe

-CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,

- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich einen Komplexbildner, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder Methylglycindiessigsäure (MGDA).

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

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

Der Gewichtsanteil dieser Komplexbildner, insbesondere die Summe der Gewichtsanteile von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Methylglycindiessigsäure (MGDA) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Phosphatfreie maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

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

atomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- c) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

werden erfindungsgemäß bevorzugt.

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

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

¹ Copolymer umfassend

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

² nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

Bevorzugt werden außerdem phosphatfreie maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
- iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-R² aufweist, in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

c) 2 bis 8 Gew.-% eines Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

Ganz besonders bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel enthaltend

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoff-

atomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat
- d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure.

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

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

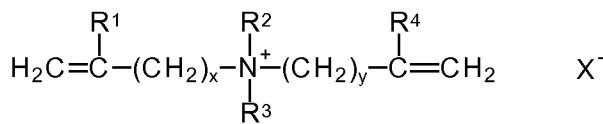
„Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und 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 substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

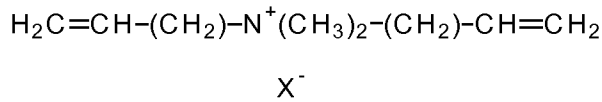
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



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

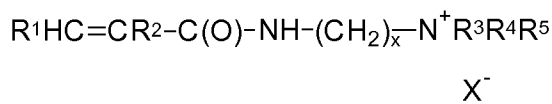
Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

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



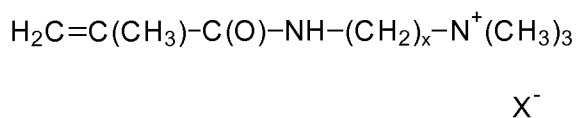
werden im Falle von X^- = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

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



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

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



werden im Falle von X^- = 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/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

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 Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

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

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;

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

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 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

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

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

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

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

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

Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

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

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

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

Inhaltsstoff	Rezeptur 9 [Gew.-%]	Rezeptur 10 [Gew.-%]	Rezeptur 11 [Gew.-%]	Rezeptur 12 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 13 [Gew.-%]	Rezeptur 14 [Gew.-%]	Rezeptur 15 [Gew.-%]	Rezeptur 16 [Gew.-%]
Citrat	5 bis 60	10 bis 55	15 bis 50	15 bis 50
Carbonat/Hydrogencarbonat	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40	2 bis 40
Silikat	0 bis 15	0 bis 15	0 bis 15	0,1 bis 10
Phosphonat	0 bis 14	0 bis 14	0 bis 14	2 bis 8
Natriumpercarbonat	1 bis 20	2 bis 15	4 bis 10	4 bis 10
Bleichkatalysator	0,01 bis 3	0,02 bis 2	0,02 bis 2	0,02 bis 1
Copolymer ¹	0,1 bis 30	0,5 bis 25	1,0 bis 20	1,0 bis 20
Nichtionisches Tensid ²	1 bis 10	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
Enzym	0,1 bis 6	0,2 bis 5	0,4 bis 5	0,4 bis 5
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

¹ Copolymer umfassend

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

² nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

Ganz besonders bevorzugt werden daher phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff, Bleichmittel, sowie weiterhin

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren

- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
- b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
 - w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.
- c) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym

Ganz besonders bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) Copolymer umfassend
- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ aufweist, in der
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃) steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat
- d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat

- e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;
- f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

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 oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,5 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. Erfindungsgemäß bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von

0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden.

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

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

Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

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

Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die mit-

einander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Bevorzugt sind Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

Beispiele

In einem ersten Reinigungsversuch wurde angeschmutztes Geschirr in einer Geschirrspülmaschine mit 21 g eines phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmittels V1 bzw. 21 g des Phosphat-freien Maschinengeschirrspülmittels E1 bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült.

Die Zusammensetzung der eingesetzten Geschirrspülmittel kann der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Rohstoff	E1	E2
Citrat	23	23
MGDA	8,0	8,0
Copolymer ¹	12,0	12,0
HEDP	2,0	2,0
Soda	28,0	28,0
Natriumpercarbonat	10,0	10,0
TAED	2,4	2,4
Protease	2,0	2,0
Amylase	1,8	1,8
Nichtionisches Tensid ²	5,0	--
Nichtionisches Tensid ³	--	5,0
Misc	Add 100	Add 100

¹ hydrophob modifiziertes Copolymer

² Polyalkoxylierter Fettalkohol der allgemeinen Formel C₁₂₋₁₈-(EO)₁₋₆-(PO)₁₋₆-(EO)₁₋₆-(PO)₁₋₆-OH

³ Hydroxymischether der allgemeinen Formel C₆₋₂₄-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆

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

	E1	E2
Reinigungsergebnis	8,0	8,2
Klarspülergebnis	Glas 1,0	Glas 8,0
	Edelstahl 2,2	Edelstahl 9,0
	Plastik 3,2	Plastik 6,3

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

Bewertungsskala Klarspülen: 10 = keine Tropfenbildung bis 0 = starke Tropfenbildung;

Patentansprüche

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

a) Copolymer umfassend

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

b) nichtionisches Tensid 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 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

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

3. Phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer a) als Monomere iii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids b) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% beträgt.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid b) die allgemeine Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

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

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

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin einen Komplexbildner, vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und/oder Methylglycindiessigsäure enthält.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

a) Copolymer umfassend

- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)\text{C}=\text{C}(R^3)\text{-X-R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C(O)O-}$ und $-\text{C(O)-NH-}$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht

b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$ aufweist, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat
- d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;

10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

- a) Copolymer umfassend
- i) Monomeren aus der Gruppe der ein- oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren
 - ii) Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht
- b) nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-\text{R}^2$ aufweist, in der
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
 - R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ steht, und
 - w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht
- c) 10 bis 50 Gew.-% Citrat
- d) 2 bis 15 Gew.-% Natriumpercarbonat
- e) 2 bis 8 Gew.-% eine Komplexbildners aus der Gruppe 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Methylglycindiessigsäure;
- f) 1,0 bis 6 Gew.-% Enzym.

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/37 C11D1/72

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 279 756 A (SAVIO LENORE E [US] ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18) column 7, line 40 - column 8, line 2 column 6, line 29 - line 67; claim 1	1-12
A	WO 96/00277 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 4 January 1996 (1996-01-04) claims 1-19	1-12
A	EP 1 113 070 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 4 July 2001 (2001-07-04) cited in the application claims 1-4	1-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

8 Mai 2008

Date of mailing of the international search report

20/05/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063331

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/49792 A (BENCKISER GMBH JOH A [DE]; WAESCHENBACH GUIDO [DE]; ROBINSON PAUL WILL) 31 December 1997 (1997-12-31) cited in the application claims 1-4 -----	1-12
A	EP 1 721 962 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 15 November 2006 (2006-11-15) claims 1-11 -----	1-12
A	DE 101 04 470 A1 (BASF AG [DE]; RECKITT BENCKISER NV [NL]) 8 August 2002 (2002-08-08) claims 1-18 -----	1-12
A	US 6 162 259 A (WILLIAMS NEE MAC BEATH FIONA S [GB]) 19 December 2000 (2000-12-19) claims 1-8 -----	1-12
A	US 5 308 532 A (ADLER DAVID E [US] ET AL) 3 May 1994 (1994-05-03) claims 1-3 -----	1-12
P,A	WO 2007/052064 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; PREUSCHEN JU) 10 May 2007 (2007-05-10) page 17, line 25 - page 19, line 15 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063331

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5279756	A	18-01-1994	NONE	
WO 9600277	A	04-01-1996	AU 703378 B2 AU 2614795 A BR 9508089 A CA 2190349 A1 DE 69511091 D1 DE 69511091 T2 ES 2133775 T3 ZA 9504521 A	25-03-1999 19-01-1996 12-08-1997 04-01-1996 02-09-1999 18-11-1999 16-09-1999 02-12-1996
EP 1113070	A	04-07-2001	NONE	
WO 9749792	A	31-12-1997	AT 389709 T AT 205250 T CA 2258218 A1 EP 0906407 A1 ES 2160355 T3	15-04-2008 15-09-2001 31-12-1997 07-04-1999 01-11-2001
EP 1721962	A	15-11-2006	NONE	
DE 10104470	A1	08-08-2002	CA 2436359 A1 WO 02064720 A1 EP 1373450 A1 JP 2004523622 T US 2004072716 A1	22-08-2002 22-08-2002 02-01-2004 05-08-2004 15-04-2004
US 6162259	A	19-12-2000	NONE	
US 5308532	A	03-05-1994	BR 9301108 A CA 2090932 A1 JP 6009726 A MX 9301285 A1 US 5413731 A	14-09-1993 11-09-1993 18-01-1994 01-09-1993 09-05-1995
WO 2007052064	A	10-05-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063331

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D3/37 C11D1/72

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter-Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 279 756 A (SAVIO LENORE E [US] ET AL) 18. Januar 1994 (1994-01-18) Spalte 7, Zeile 40 - Spalte 8, Zeile 2 Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 67; Anspruch 1	1-12
A	WO 96/00277 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Ansprüche 1-19	1-12
A	EP 1 113 070 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 4. Juli 2001 (2001-07-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4	1-12
	-/--	



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 naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Mai 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063331

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/49792 A (BENCKISER GMBH JOH A [DE]; WAESCHENBACH GUIDO [DE]; ROBINSON PAUL WILL) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4 -----	1-12
A	EP 1 721 962 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 15. November 2006 (2006-11-15) Ansprüche 1-11 -----	1-12
A	DE 101 04 470 A1 (BASF AG [DE]; RECKITT BENCKISER NV [NL]) 8. August 2002 (2002-08-08) Ansprüche 1-18 -----	1-12
A	US 6 162 259 A (WILLIAMS NEE MAC BEATH FIONA S [GB]) 19. Dezember 2000 (2000-12-19) Ansprüche 1-8 -----	1-12
A	US 5 308 532 A (ADLER DAVID E [US] ET AL) 3. Mai 1994 (1994-05-03) Ansprüche 1-3 -----	1-12
P,A	WO 2007/052064 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; PREUSCHEN JU) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Seite 17, Zeile 25 - Seite 19, Zeile 15 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063331

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5279756	A	18-01-1994	KEINE	
WO 9600277	A	04-01-1996	AU 703378 B2	25-03-1999
			AU 2614795 A	19-01-1996
			BR 9508089 A	12-08-1997
			CA 2190349 A1	04-01-1996
			DE 69511091 D1	02-09-1999
			DE 69511091 T2	18-11-1999
			ES 2133775 T3	16-09-1999
			ZA 9504521 A	02-12-1996
EP 1113070	A	04-07-2001	KEINE	
WO 9749792	A	31-12-1997	AT 389709 T	15-04-2008
			AT 205250 T	15-09-2001
			CA 2258218 A1	31-12-1997
			EP 0906407 A1	07-04-1999
			ES 2160355 T3	01-11-2001
EP 1721962	A	15-11-2006	KEINE	
DE 10104470	A1	08-08-2002	CA 2436359 A1	22-08-2002
			WO 02064720 A1	22-08-2002
			EP 1373450 A1	02-01-2004
			JP 2004523622 T	05-08-2004
			US 2004072716 A1	15-04-2004
US 6162259	A	19-12-2000	KEINE	
US 5308532	A	03-05-1994	BR 9301108 A	14-09-1993
			CA 2090932 A1	11-09-1993
			JP 6009726 A	18-01-1994
			MX 9301285 A1	01-09-1993
			US 5413731 A	09-05-1995
WO 2007052064	A	10-05-2007	KEINE	