



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 414 197 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90115943.4**

22 Anmeldetag: **20.08.90**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/10, C11D 3/08,
C11D 3/386, C11D 3/39,
C11D 3/20, C11D 3/37,
C11D 1/66**

30 Priorität: **22.08.89 DE 3927714
29.11.89 DE 3939494**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.91 Patentblatt 91/09

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Joh. A. Benckiser GmbH
Benckiserplatz 1
D-6700 Ludwigshafen/Rh. 1(DE)**

72 Erfinder: **Wäschenbach, Guido, Dr.
Dipl.-Chem.
Lüderitzstrasse 35
D-6800 Mannheim 81(DE)
Erfinder: Hertling, Ludwig
Haydnstrasse 4
D-6843 Biblis(DE)
Erfinder: Ussat, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.
Untere Hart 71
D-6703 Limburgerhof(DE)**

74 Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al
Lederer, Keller & Riederer, Patentanwälte,
Lucile-Grahn-Strasse 22
D-8000 München 80(DE)**

54 **Maschinengeschirrspülmittel.**

- 57 Die Erfindung betrifft ein mild-alkalisches Maschinengeschirrspülmittel, welches
- a) mindestens 25 Gew.-% einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält;
 - b) frei ist von Metasilikaten;
 - c) frei ist von Chlorbleichmitteln und
 - d) in 1 %iger wässriger Lösung einen mild-alkalischen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweist.

EP 0 414 197 A2

MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Maschinengeschirrspülmittel.

Herkömmliche Maschinengeschirrspülmittel basieren im wesentlichen auf Natriumtripolyphosphat, Natriummetasilikat und Natriumcarbonat und sind stark alkalisch. Der pH-Wert dieser Produkte liegt im allgemeinen bei 12 (in 1 %iger Lösung) und ist im wesentlichen auf den hohen Gehalt an Natriummetasilikat und Natriumcarbonat zurückzuführen. Bei diesen pH-Werten können Reizungen bzw. Verätzungen der Haut und der Schleimhäute, insbesondere beim Verschlucken (Kleinkinder) auftreten und dadurch sind diese Produkte zunehmend in die öffentliche Diskussion geraten. Es besteht daher ein Bedarf an Maschinengeschirrspülmitteln, die weniger alkalisch sind. Bei einer Verminderung der Alkalinität wurde aber eine Verminderung der Geschirrspüleistung erwartet.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde ein Maschinengeschirrspülmittel zu entwickeln, welches einen niedrigeren pH-Wert als die herkömmlichen Geschirrspülmittel besitzt und insbesondere einen pH-Wert unterhalb von 10,5 (in 1 %iger wäßriger Lösung), dennoch eine gute Reinigungsleistung aufweist und aus die Umwelt nicht oder möglichst wenig belastenden Bestandteilen zusammengesetzt ist.

Aus der EP-A 135 227 ist ein Maschinengeschirrspülmittel bekannt, welches nur schwach alkalisch ist und einen pH-Wert von etwa 9,3 - 10,8 (in 0,3 %iger wäßriger Lösung) aufweist, 25 - 50 Gew.-% Natriumtriphosphat, 7,5 - 40 Gew.-% Natriumcarbonat, 2 - 15 Gew.-% Natriumsilikat, sowie eine Peroxyverbindung und Enzym enthält. Es wird festgestellt, daß die Wirksamkeit und Stabilität einer solchen mild-alkalischen, enzymatischen Zusammensetzung eine Sache der Auswahl der Bestandteile in richtiger Menge ist.

Gemäß vorliegender Erfindung wurde festgestellt, daß auf Natriummetasilikat in einem wirksamen Maschinengeschirrspülmittel vollständig verzichtet werden kann, wenn statt dessen ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat eingesetzt wird. Dieses Gemisch bietet die Möglichkeit, den pH-Wert der Endrezeptur in einem größeren pH-Bereich zu variieren, wobei die hohe Alkalitätsreserve erhalten bleibt. Diese hohe Alkalitätsreserve andererseits erlaubt es, den Enzymgehalt und den Buildergehalt der Rezeptur sehr niedrig zu halten. Erfindungsgemäß ist es sogar möglich auf Phosphatbuilder vollständig zu verzichten.

Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel enthalten im allgemeinen 20 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 - 70 Gew.-% und insbesondere 45 - 55 Gew.-% Natriumcarbonat sowie 5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% und insbesondere 15 - 36 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat.

Die US-P 4 306 987 offenbart stark alkalische Geschirrspülmittel mit speziellen niedrigschäumenden nichtionischen Detergentien. Diese bekannten Geschirrspülmittel enthalten im allgemeinen 20 - 80 Gew.-% eines alkalischen Detergentsalzes wie z.B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Mischungen davon, Di- und Trinatriumorthophosphat, Natriummetasilikat, Natriumsesquisilikat, Borax und Natrium borat, sowie als Bleichmittel 5 - 50 Gew.-% chloriertes Trinatriumphosphat oder statt dessen eine Mischung aus Lithiumhypochlorit oder chlorierter Cyanursäure und Trinatriumphosphat. Das Natriumsilikat macht in diesen bekannten Geschirrspülmitteln im allgemeinen 20 - 80 %, vorzugsweise 20 - 40 % aus.

In ihrer allgemeinsten Form betrifft die Erfindung ein Maschinengeschirrspülmittel, welches

- a) mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält;
- b) frei ist von Metasilikaten;
- c) frei ist von Chlorbleichmitteln und
- d) in 1 %iger wäßriger Lösung einen mild-alkalischen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweist.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 9,0 - 10,5 oder sogar darunter, vorzugsweise im Bereich von 9,9 - 10,4.

In der erfindungsgemäß eingesetzten Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat beträgt das Verhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat im allgemeinen 4:1 bis 1:1, vorzugsweise 3:1 bis 1:1.

Bevorzugte erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mit einem pH-Wert von 9,0 - 10,5, vorzugsweise von 9,9 - 10,4, enthalten 20 - 80 Gew.-% Natriumcarbonat und 5 - 50 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, wobei die Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat mindestens 30 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung ausmacht.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können ein Phosphat, herkömmlicherweise Natriumtripolyphosphat als Builder enthalten. Ein geeignetes phosphathaltiges Geschirrspülmittel enthält 20 - 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 10 - 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, wobei die Summe von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 30 - 70 Gew.-% ausmacht, und 10 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-%

% Phosphat, insbesondere Natriumtripolyphosphat.

Besonders bevorzugt werden jedoch Maschinengeschirrspülmittel, die frei von Phosphaten sind. Statt des Phosphats können phosphatfreie Buildersysteme eingesetzt werden, die das Phosphat ganz oder teilweise ersetzen. Für diesen Zweck sind verschiedene Systeme bekannt geworden. Als besonders
 5 geeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung hat sich ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (beispielsweise das Produkt Sokalan CP 5 ex BASF), oder eine Polyacrylsäure (beispielsweise Acrysol LMW 45 ND ex Rhom & Haas) erwiesen, welche gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen einer Phosphonsäure (beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure/HEDP) eingesetzt werden können. Das als Phosphatersatzstoff dienende Polymer kann in einer Menge von 0 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 -
 10 10 Gew.-% eingesetzt werden. Die Phosphonsäure wird in einer Menge von 0 - 10, vorzugsweise 2 - 4 Gew.-% eingesetzt. Ein phosphatfreies Buildersystem kann anstelle von geringen Mengen einer Phosphonsäure auch geringe Mengen niedrigmolekularer Polymerer auf Basis der Maleinsäure bzw. Acrylsäure z.B. Sokalan PM10 ex BASF oder Sokalan PA15 ex BASF enthalten.

Das phosphatfreie Buildersystem kann anstelle von Phosphonsäuren oder niedrigmolekularer Polymerer
 15 auch Nitrilotriessigsäure enthalten.

Ein geeignetes phosphatfreies Maschinengeschirrspülmittel enthält 25 - 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 10 - 35 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, wobei die Summe von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 35 - 75 Gew.-% ausmacht, sowie 3 - 10 Gew.-% eines phosphatfreien polymeren Builders.

Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel sind vorzugsweise frei von Silikaten. Es hat sich
 20 jedoch herausgestellt, daß eine geringe Menge an Disilikaten oder Schichtsilikaten als Korrosionsinhibitoren vorteilhaft sein kann. Sofern solche Silikate als Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden soll ihre Menge 15 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung nicht überschreiten, im allgemeinen liegt ihr Anteil bei 5 - 10 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel Enzyme, die jedoch in
 25 den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bereits in sehr geringen Mengen wirksam sind.

Vorzugsweise verwendet man Proteasen (beispielsweise das Produkt Savinase 4.0 T ex Novo) und Amylasen (beispielsweise das Produkt Termamyl 60 T ex Novo), jedoch können auch, insbesondere bei tiefen Waschttemperaturen, Lipasen für bestimmte Anschmutzungen vorteilhaft sein.

Die Enzyme werden im allgemeinen in Mengen von 0 - 3 Gew.%, vorzugsweise 0,4 - 1 Gew.-%
 30 eingesetzt.

Chlorbleichmittel, wie beispielsweise Natriumdichlorisocyanurat werden erfindungsgemäß vermieden, so daß eine dadurch bedingte Beeinträchtigung der Enzymstabilität und -aktivität entfällt und eine eventuell mögliche Bildung von chlorierten organischen Verbindungen als Folge solcher Chlorbleichmittel vermieden wird. Stattdessen können vorteilhaft Sauerstoffbleichmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise
 35 Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborattetrahydrat, Kaliummonopersulfat, Magnesium-Monoperoxypthalat Hexahydrat(H48), Diperoxidodecandisäure (phlegmatisiert) und Natriumpercarbonat. Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel enthalten zweckmäßigerweise 3 -15 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 10 Gew.-% und insbesondere 5 -8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat oder Natriumpercarbonat.

Speziell bei tiefen Temperaturen kann zur Optimierung der Bleichleistung ein Bleichaktivator, wie z.B.
 40 TAED (Tetraacetylenylendiamin), TAGU (Tetraacetylglycoluril), GPA (Glucosepentaacetat) und andere in die Formulierung eingebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können geringe Mengen eines Tensids, vorzugsweise
 45 eines nichtionischen Tensids enthalten und zwar zweckmäßigerweise in einer Menge bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-%. Im allgemeinen sind Mengen im Bereich von 0,2 - 2 Gew.-% eines nichtionischen Tensids voll ausreichend. Die eingesetzten Tenside müssen schwachschäumend sein, daher sind nichtionische Tenside am besten geeignet. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside mit guter biologischer Abbaubarkeit eingesetzt. Dabei handelt es sich
 50 z.B. um Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und höheren Alkylenoxiden an native bzw. synth. Fettalkohole oder Oxoalkohole. Ebenfalls gut geeignet sind entsprechende Addukte die endgruppenverschlossen sind.

Das erfindungsgemäße Maschinengeschirrspülmittel kann noch weitere übliche Bestandteile enthalten, wie Farbstoffe, Parfümöle oder sonstige Hilfsstoffe, wie z.B. Stabilisatoren für Enzyme.

Der vor allem bei stark Natriumcarbonat/Natriumbicarbonathaltigen Formulierungen zu beobachtende Effekt einer verminderten Einspülbarkeit kann durch den Einsatz von Fettsäuren und/oder Kohlenwasserstoffen (Weißölen) überwunden werden (Anticaking Mittel).

Bei den Fettsäuren haben sich solche mit Kohlenwasserstoffketten im Bereich C₁₂-C₁₈ als geeignet

erwiesen.

Bei den Kohlenwasserstoffen haben sich solche Gemische aus gesättigten geradkettigen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einem Flammpunkt oberhalb 150° C als geeignet erwiesen.

Die Fettsäuren bzw. Kohlenwasserstoffe werden in Mengen von 0 - 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 2 Gew.-% und insbesondere 0,7 - 1,5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zusammensetzung eingesetzt.

Auch Natriumsulfat hat sich als Anticaking Mittel geeignet erwiesen und kann anstelle der Weißöle verwendet werden. Natriumsulfat eignet sich ferner als Verdünnungsmittel. Wenn die Alkalinität der Rezeptur vermindert werden soll, kann ein Teil der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Menge durch Natriumsulfat ersetzt werden, wobei jedoch der Mindestgehalt von 25 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% an der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Kombination erhalten bleiben muß. Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel können daher 0 - 35 Gew.-% Natriumsulfat enthalten.

Eine geeignete, phosphathaltige erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus

20 - 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat

35 - 55 Gew.-% Natriumcarbonat

10 - 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat

5 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat

0,4 - 1 Gew.-% Protease

0,4 - 1 Gew.-% Amylase

0,2 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid

wobei ein Teil der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Menge durch

0 - 20 Gew.-% Natriumsulfat ersetzt werden kann; und weist einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 auf.

Eine besonders geeignete, phosphatfreie erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus

35 - 55 Gew.-% Natriumcarbonat

20 - 35 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat

5 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat

0,4 - 1 Gew.-% Protease

0,4 - 1 Gew.-% Amylase

0,2 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid

3 - 10 Gew.-% Acrylsäure/Maleinsäure/Copolymerisat

0 - 4 Gew.-% Phosphonsäure

, wobei ein Teil der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Menge durch 0 - 35 Gew.-% Natriumsulfat ersetzt werden kann, und weist einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 auf.

Entgegen allen Erwartungen ist die Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel vergleichbar mit herkömmlichen, stark alkalischen Maschinengeschirrspülmitteln auf der Basis von Natriummetasilikat. Für spezielle Anschmutzungen, wie z.B. Haferflocken, sind die erfindungsgemäßen Formulierungen sogar noch überlegen.

Des weiteren waren die Ergebnisse von Korrosionsversuchen an Glas, Porzellan und Besteckteilen überraschend positiv. Anstelle einer verstärkten Glaskorrosion, die durch die Verwendung von Natriumcarbonat anstelle von Natriumsilikat erwartet wurde, ist der Angriff aber äußerst gering. Das gleiche gilt im Vergleich zu marktüblichen metasilikathaltigen Reinigern.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist der, daß wegen der geringen eingesetzten Enzym- und Phosphatmengen die Rohstoffkosten der erfindungsgemäßen Rezepturen viel niedriger sind als die vergleichbarer bekannter Rezepturen.

Die erfindungsgemäßen Maschinengeschirrspülmittel werden im allgemeinen als trockene Pulver oder Granulate in herkömmlicher Weise formuliert. Ihr Einsatz in Form von Tabletten, Pouches, Portionspackungen aber auch in Form flüssiger Konzentrate ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

50

Beispiel 1

Durch Trockenvermischung bzw. Granulieren wurde ein Maschinengeschirrspülmittel folgender Zusammensetzung formuliert:

55

5

Natriumtripolyphosphat	24,0 Gew.-%
Natriumcarbonat	49,0 Gew.-%
Natriumhydrogencarbonat	18,0 Gew.-%
Natriumperborat-Monohydrat	7,0 Gew.-%
Protease	0,5 Gew.-%
Amylase	0,5 Gew.-%
Nichtionisches Tensid (Lutensol LF403)	1,0 Gew.-%

10

Diese Zusammensetzung besaß einen pH-Wert (in 1 %iger wäßriger Lösung) von 10,3.

Beispiel 2

15

Durch Trockenvermischung bzw. Granulieren wurde ein Maschinengeschirrspülmittel folgender Zusammensetzung formuliert:

20

Natriumcarbonat	49,0 Gew.-%
Natriumhydrogencarbonat	34,5 Gew.-%
Natriumperborat-Monohydrat	7,0 Gew.-%
Protease	0,5 Gew.-%
Amylase	0,5 Gew.-%
Nichtionisches Tensid (Lutensol LF403)	1,0 Gew.-%
Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer	5,0 Gew.-%
Phosphonsäure (HEDP)	2,5 Gew.-%

25

30

Diese Zusammensetzung besaß einen pH-Wert (in 1 %iger wäßriger Lösung) von 10,0.

Beispiel 3

35

Beispiel 3	
Natriumcarbonat	50,0 Gew.-%
Natriumhydrogencarbonat	33,0 Gew.-%
Natriumperborat-Monohydrat	6,0 Gew.-%
TAED	1,5 Gew.-%
Acrylsäure/Maleinsäure Copolymer	5,0 Gew.-%
Phosphonsäure (HEDP)	2,5 Gew.-%
Fettsäure (C ₁₂ -C ₁₈)	1,0 Gew.-%
Protease	0,5 Gew.-%
Amylase	0,5 Gew.-%

40

45

50

Diese Zusammensetzung besaß einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,1.

Vergleichsversuche

55

Die erfindungsgemäßen Formulierungen der Beispiele 1 und 2 wurden in Bezug auf ihre Reinigungsleistung mit einer natriummetasilikathaltigen Formulierung (Rezeptur I) verglichen. Die Abprüfung erfolgte in Anlehnung an die DIN 44990-Vorschrift, nur mit dem Unterschied, daß die Auswertung der Reinigungsleistung für Spinat, Hackfleisch, Haferflocken und Tee prozentual gewichtet wurde.

Die Vergleichsrezeptur I hatte folgende Zusammensetzung:

Natriumtripolyphosphat	36,1 Gew.-%
Natriummetasilikat	51,0 Gew.-%
Natriumcarbonat	9,65 Gew.-%
Natriumdichloroisocyanurat	2,25 Gew.-%
Tensid (Dehypon LT104)	1,0 Gew.-%.

Zum weiteren Vergleich ist als Rezeptur II eine Formulierung gemäß EP-A 135 227 untersucht worden, die folgende Zusammensetzung aufwies:

Rez.: 45 % Natriumtripolyphosphat, 15 % Natriumcarbonat, 10 % Natriumperborat * 4H₂O, 4 % TAED, 3 % Thermamyl 60 T, 2 % Savinase 4.0 T, 0,7 % Dequest 2016, 5 % Natriumdisilikat, 10 % Natriumsulfat, 1,5 % Lutensol LF 403, Wasser ad 100 %.

Die Ergebnisse der Vergleichsversuche sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt.

Die Vergleichsversuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen eine vergleichbare Reinigungsleistung erbringen trotz der niedrigeren Alkalität gegenüber Rezeptur I und trotz der geringeren Enzymmenge und geringeren Phosphatmenge gegenüber Rezeptur II.

Tabelle I

Anschmutzung	Vergleich Rez. I		Vergleich Rez. II	Beisp. 1		Beisp. 2		Beisp. 1 jedoch ohne Enzyme
Wasserhärte	4° d	20° d	20° d	4° d	20° d	4° d	20° d	20° d
Eigelb	4,9	5,0	5,0	4,9	4,9	5,0	5,0	4,9
Spinat	4,4	3,6	4,4	4,3	3,2	3,8	3,7	3,5
Hackfleisch	5,0	4,9	5,0	5,0	5,0	4,9	4,9	3,1
Haferflocken	4,2	4,1	4,5	4,8	4,5	4,7	4,4	4,0
Tee	5,0	4,9	5,0	5,0	4,6	4,5	3,0	4,4
Margarine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,6	5,0
Milch	3,8	3,2	2,4	3,7	4,2	4,0	3,9	3,4
Gesamt	4,6	4,5	4,6	4,8	4,6	4,6	4,3	4,3

Ansprüche

1. Maschinengeschirrspülmittel, welches

a) mindestens 25 Gew.-% einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält;

b) frei ist von Metasilikaten;

c) frei ist von Chlorbleichmitteln und

d) in 1%iger wäßriger Lösung einen mild-alkalischen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweist.

2. Maschinengeschirrspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 30 Gew.-% einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält.

3. Maschinengeschirrspülmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat das Verhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumhydrogencarbonat 4:1 bis 1:1, vorzugsweise 3:1 bis 1:1 beträgt.

4. Maschinengeschirrspülmittel gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 9,0 - 10,5, vorzugsweise von 9,9 - 10,4 aufweist und 20 - 80 Gew.-% Natriumcarbonat und 5 - 50 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält.

5. Maschinengeschirrspülmittel gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 - 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 10 - 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält, wobei die Summe von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 30 - 70 Gew.-% ausmacht, und daß es 10 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-% Phosphat, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat enthält.

6. Maschinengeschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Phosphaten ist.
7. Maschinengeschirrspülmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 - 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 10 - 35 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat enthält, wobei die Summe von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 35 - 75 Gew.-% ausmacht, und daß es 3 - 10 Gew.-% eines phosphatfreien polymeren Builders enthält.
8. Maschinengeschirrspülmittel gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 - 10 Gew.-% Disilikat enthält.
9. Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Enzyme enthält.
10. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Protease und/oder eine Amylase und/oder eine Lipase enthält.
11. Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Sauerstoffbleichmittel enthält.
12. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 10 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat oder Natriumpercarbonat enthält.
13. Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 1 Gew.-% eines nichtionischen Tensids enthält.
14. Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Zusatz von Fettsäuren (C_{12} - C_{18}) und/oder Weißölen in einer Menge bis 3 Gew.-% als Anticaking-Mittel enthält.
15. Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 - 35 Gew.-% Natriumsulfat enthält.
16. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus
 - 20 - 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
 - 35 - 55 Gew.-% Natriumcarbonat
 - 10 - 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 - 5 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat
 - 0,4 - 1 Gew.-% Protease
 - 0,4 - 2 Gew.-% Amylase
 - 0,2 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid
 wobei ein Teil der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Menge durch 0 - 20 Gew.-% Natriumsulfat ersetzt werden kann und einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 aufweist.
17. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus
 - 35 - 55 Gew.-% Natriumcarbonat
 - 20 - 35 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 - 5 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat
 - 0,4 - 1 Gew.-% Protease
 - 0,4 - 1 Gew.-% Amylase
 - 0,2 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid
 - 3 - 10 Gew.-% Acrylsäure/Maleinsäure/Copolymerisat
 - 0 - 4 Gew.-% Phosphonsäure,
 wobei ein Teil der Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Menge durch 0 - 35 Gew.-% Natriumsulfat ersetzt werden kann, und einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 aufweist.
18. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus
 - 22 - 26 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
 - 47 - 52 Gew.-% Natriumcarbonat
 - 16 - 20 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 - 6 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat
 - 0,4 - 0,6 Gew.-% Protease
 - 0,4 - 0,6 Gew.-% Amylase
 - 0,5 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid
 und einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 aufweist.
19. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus
 - 47 - 52 Gew.-% Natriumcarbonat
 - 32 - 36 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 - 6 - 8 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat

0,4 - 0,6 Gew.-% Protease
0,4 - 0,6 Gew.-% Amylase
0,5 - 2 Gew.-% Nichtionisches Tensid
3 - 7 Gew.-% Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer
5 2 - 4 Gew.-% Phosphonsäure
und einen pH-Wert von 9,9 - 10,2 aufweist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55