



(11) **EP 2 113 024 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.12.2012 Patentblatt 2012/50

(51) Int Cl.:
C11D 3/06 (2006.01) C11D 3/33 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08707986.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/050541

(22) Anmeldetag: **18.01.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/087200 (24.07.2008 Gazette 2008/30)

(54) **GESCHIRRREINIGUNGSMITTEL**

DISH DETERGENT

DÉTERGENT POUR LA VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **19.01.2007 DE 102007003885
10.01.2008 DE 102008000029**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.2009 Patentblatt 2009/45

(73) Patentinhaber:
• **LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen (DE)**
• **BK Giuliani GmbH
67065 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **KLEIN, Thomas
69126 Heidelberg (DE)**

- **MORITZ, Ralf-Johann
41469 Neuss (DE)**
- **STAFFEL, Thomas
67269 Grünstadt (DE)**
- **STRAUB, Jürgen
68305 Mannheim (DE)**

(74) Vertreter: **Wichmann, Birgid
Lanxess Deutschland GmbH
LIP IPR
51369 Leverkusen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 1 721 962 WO-A-01/92449
US-A- 3 697 453**

- **DATABASE WPI Week 200131 Derwent
Publications Ltd., London, GB; AN 2001-294006
XP002476115 & JP 2001 003084 A (DIVERSEY IP
INT BV) 9. Januar 2001 (2001-01-09)**

EP 2 113 024 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines phosphatreduzierten Buildersystems auf Basis von Alkalitriphosphat und Natriumiminodisuccinat zur Herstellung von materialschonenden Geschirrrreinigerformulierungen für die automatische, maschinelle Geschirrrreinigung.

[0002] Phosphatreduziert sind solche Rezepturen, deren Phosphatgehalt nicht hinreichend zur Bindung der aus der Wasserhärte und der härtebildenden Ionen des Geschirrschmutzes resultierenden maximalen Gesamthärte in der Waschflotte ist und die diese Lücke mit einem nicht zur Gruppe der Phosphate gehörenden Komplexbildner kompensieren. Als hinreichend haben sich Gehalte an Triphosphat von ca. 50% erwiesen (+/- 5%). Also sind phosphatreduzierte Rezepturen im Sinne der vorliegenden Erfindung gekennzeichnet durch einen Phosphatgehalt von 25 bis 40 Gew.% Alkalitriphosphat.

[0003] Bei der Reinigung von Geschirr in Geschirrspülmaschinen wird während des Reinigungsvorganges das Geschirr vom Schmutz, der aus unterschiedlichsten Speiseresten besteht, befreit. Im Vergleich zum Abwaschen per Hand erfolgt die Geschirrrreinigung in Geschirrspülmaschinen bei höherem pH-Wert und einer höheren Temperatur, bevorzugt zwischen 45° und 70°C. Im dabei verwendeten alkalischen Medium werden fett- und öltartige Verschmutzungen verseift und so vom Spülgut entfernt. Farbige Verschmutzungen, zum Beispiel Teeflecke, werden durch Oxidation durch ein Bleichsystem entfernt. Stärke- und Proteinbestandteile werden durch Enzyme hydrolytisch gespalten und so leichter entfernt. Tenside spielen nur in geringer Konzentration als Netzmittel eine Rolle und müssen im Gegensatz zu den Handgeschirrspülmitteln schaumarm sein.

[0004] Die stark salzhaltigen Rezepturen können jedoch zu sichtbaren Rückständen auf dem gereinigten Spülgut führen. Daher wurde in automatischen Reinigungsprogrammen von Spülmaschinen der Reinigungsvorgang vom Spülgang getrennt. Zu diesem Zweck wurden ganz unterschiedliche Produkte entwickelt: die Maschinengeschirrrreiniger und die Klarspüler. Ergänzt wird das System durch das sogenannte Regeneriersalz "Salz" für die Enthärtung durch Ionenaustausch.

[0005] Als viertes Produkt kamen die "Maschinenpfleger" auf den Markt, die nach einer bestimmten Zahl von Arbeitsgängen die Maschine selbst reinigen und pflegen sollen. Den bisherigen Abschluss bilden als Deos bezeichnete Duftstoffe als fünftes Element. Die verschiedenen Komponenten werden in neuester Zeit in Geschirrspültabletten integriert bzw. kombiniert, z.B. "3 in 1" oder "5 in 1".

[0006] Nach Hauthal, Wagner, Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt, Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, 2003, ISBN 3-87846-230-1, Seiten 161 - 168, sind die Anforderungen an maschinelle Geschirrspülmittel wie folgt:

- Sehr gutes Fettlösevermögen
- Quell- und Schmutzablösevermögen für protein- und stärkehaltigen Schmutz
- Entfernung von farbintensiven Flecken
- Reduzierung von Keimzahlen
- Schaumarmut
- Rückstands- und fleckenfreies Spülgut nach der Reinigung
- Materialschonung (Glas, Porzellan, Edelstahl, Silber)
- Lagerstabilität
- Günstige Umwelteigenschaften

[0007] Die ersten Produkte zum maschinellen Geschirrspülen bestanden zu mehr als 90 % aus Natriumtripolyphosphat (NTPP), zu ca. 3 % aus Natriummetasilikat zur Erhöhung der Alkalität sowie als Korrosionsschutz und enthielten Natriumtrichloroisocyanurat als Bleichmittel.

[0008] Durch die Alkalität von NTPP und Metasilikat konnte ein Ablösen des fetthaltigen Schmutzes durch Verseifen der Fette gewährleistet werden; außerdem verbindet NTPP gutes Komplexiervermögen für Calcium- und Magnesiumionen mit einer Schonung von Glas, Porzellan und Metall.

[0009] Aus ökologischen Gründen (Phosphate wirken eutrophierend auf Gewässer) wurde zunächst der Phosphatanteil gesenkt und durch Natriummetasilikat ersetzt. Allerdings ging von der stark ätzenden Wirkung der Metasilikate ein Unfallrisiko im Haushalt aus. Folgerichtig kamen 1991 die ersten phosphatfreien, niederalkalischen, mit Citrat formulierten Maschinengeschirrrreiniger auf den Markt. Es häuften sich jedoch Reklamationen hinsichtlich unbefriedigender Reinigungsergebnisse und Korrosionsschäden an empfindlichen Gläsern und Aufglasdekoren. Deshalb empfahlen führende Hersteller von Geschirrspülmaschinen bereits 1995 wieder zu phosphathaltigen, mit Sauerstoff bleichenden Formulierungen zurückzukehren. 1999 hatten die phosphathaltigen, mit Sauerstoff bleichenden Formulierungen in Deutschland wieder einen Marktanteil von ca. 90 %. Die Rolle des Triphosphats als Komplexbildner konnte von Metasilikat wie auch von Citrat nicht hinreichend übernommen werden.

[0010] Nach wie vor stellt sich die Frage nach einem Phosphatersatzstoff, der die Funktion des NTPPs ganz oder teilweise übernehmen könnte. Dabei würde sich schon ein teilweiser Ersatz von NTPP günstig auf die Eutrophierung

auswirken. Für diesen Weg sprechen auch ökonomische Gründe, da Phosphate preiswerter als organische Komplexbildner sind.

[0011] In den letzten Jahren wurden biologisch abbaubare organische Komplexbildner mit niedriger Toxizität entwickelt. Als Beispiel für universell einsetzbare Produkte seien der mittelstarke Komplexbildner Natriumiminodisuccinat (Na-IDS) und der stärkere Komplexbildner Natriummethylglycindiessigsäure (Na-MGDA) genannt. Diese Komplexbildner wurden ebenfalls für phosphatfreie Geschirreiniger verwendet.

[0012] US 3,697,453 A beschreibt die Verwendung phosphatreduzierter Buildersysteme mit Salzen der Iminodibernsteinsäure und bis zu 40% Polyphosphaten zur Herstellung von maschinellen Geschirreinigern.

[0013] In der WO 2006/029806 wird eine solche phosphatfreie Formulierung zur Verwendung als Reinigungsformulierung für die maschinelle Geschirreinigung beschrieben. Diese Formulierung enthält 1 bis 20 Gew.% Copolymere, die aus den Monomeren Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure, sowie aus Isobuten, Styrol etc. aufgebaut sind. Als bevorzugter Komplexbildner wird Methylglycindiessigsäure/MGDA und/oder deren Na-Salze beansprucht. Copolymere auf der Basis Maleinsäure/Acrylsäure, die auch hydrophobiert sein können, bilden zusammen mit den Komplexbildnern das Builder-System in vielen Reinigungsformulierungen.

[0014] Diese Formulierung war jedoch nicht zufriedenstellend in ihrer Wirkung. Es traten bei starken Komplexbildnern wie beim Natriumsalz der Methylglycindiessigsäure, Na-MGDA, Probleme hinsichtlich der Materialschonung der zu reinigenden Oberfläche auf. Die Glasurfarben auf dem Geschirr wurden angegriffen und verblassten nach einigen Reinigungszyklen.

[0015] Es stellt sich daher die Frage, welche Buildersysteme sich für die maschinelle Reinigung von Geschirr eignen, die einerseits materialschonend sind, andererseits aber in der Reinigungsleistung zumindest an das Niveau der phosphathaltigen (bzw. phosphatfreien) Reiniger herankommen. Materialschonend im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet insbesondere Korrosionsschutz gegenüber Farbdekoren oder Lasuren auf dem zu reinigenden Geschirr, das bevorzugt aus Glas, Porzellan, Metall, Steingut oder Kunststoff bestehen kann.

[0016] Es wurde überraschend gefunden, dass eine Mischung oder Kombination bestehend aus einer Menge von 25 bis 40 Gew.% Alkalitriphosphat, bevorzugt Natriumtri-phosphat/NTPP und 15 bis 40 Gew.-% Natriumiminodisuccinat Na-IDS (Natriumsalz der Imidobernsteinsäure) hinsichtlich Reinigungsleistung einerseits und Materialschonung andererseits in den umfangreichen Testreihen ein hervorragendes Resultat erzielte.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung einer Kombination von

a) 25 bis 40 Gew.% Alkalitriphosphat, bevorzugt Natriumtri-phosphat (NTPP) und

b) 15 bis 30 Gew.-% Natriumiminodisuccinat (Na-IDS)

zur Herstellung eines phosphatreduzierten Buildersystems für materialschonende Geschirreinigerformulierungen die in automatischen, maschinellen Geschirreinigungsapparaten anzuwenden sind.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß einzusetzende Buildersystem 25 bis 35 Gew.-% Komponente a) und 15 bis 25 Gew.-% Komponente b). Unter Alkali werden erfindungsgemäß Kalium und Natrium verstanden.

[0019] Die erfindungsgemäße Kombination von a) und b) zum Einsatz in Geschirreinigungsmitteln ist deshalb überraschend, weil diese Kombination das Niveau von klassischen, ausschließlich phosphathaltigen Rezepturen erreicht, zumal Na-IDS unter den Komplexbildnern nur als mittelstarker Komplex eingestuft ist und der Fachmann davon ausgehen musste, dass Na-IDS beim Einsatz in Geschirreinigungsapparaten nicht den gewünschten Erfolg zeigen wird. Die erfindungsgemäße Kombination von a) und b) zeigt in den genannten Mengen der Einzelkomponenten ein gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbessertes Korrosionsverhalten gegenüber dem zu reinigenden Gut, als die aus dem Stand der Technik bekannten Kombinationen wobei diese die gesetzlichen Anforderungen an ein modernes Phosphatreduziertes Geschirreinigungsmittel erfüllen.

[0020] Die erfindungsgemäß einzusetzende Mischung kann neben den beiden Hauptbestandteilen Alkalitriphosphat und Na-IDS als Komplexbildner, bevorzugt NTPP und Na-IDS, noch weitere Bestandteile enthalten, die die Wirkung der beiden unterstützen bzw. verbessern. Zu diesen Bestandteilen zählen Polymere und Copolymere (wobei diese auch hydrophobiert sein können), wie Polyacrylsäure oder deren Salze, Copolymerisate von Acrylsäure mit anderen Comonomeren oder deren Salze, Polycarboxylate auf der Basis Polyasparaginsäure oder deren Salze, Carboxymethylcellulose oder deren Salz, oxidierte Stärke oder Cellulose, Metasilikate, Schichtsilikate, Orthosilikate, Carbonate oder Hydrogencarbonate. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexbildner können neben Na-IDS noch einen oder mehrere Komplexbildner der Reihe Nitrilotriessigsäure oder deren Salze, Hydroxyethylendiamintriessigsäure oder deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze, Diethylendiaminpentaessigsäure oder deren Salze, Methylglycindiessigsäure oder deren Salze, Glutamindiessigsäure oder deren Salze, sowie Hydroximinodibernsteinsäure oder deren Salze, Ethylendiamindibernsteinsäure oder deren Salze und auch Asparaginsäurediacetat und deren Salze enthalten.

[0021] Erfindungsgemäße Geschirreinigerformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung enthalten zusätzlich

zur erfindungsgemäß einzusetzenden Kombination der Komponenten a) und b) noch

c) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside und

d) 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren.

[0022] In einer weiteren alternativen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Gesc-hirreinigerformulierungen zusätzlich noch

e) 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% weitere Builder enthalten.

[0023] In einer weiteren alternativen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Geschirreinigerformulierungen zusätzlich zu den Komponenten a) bis d) und e) oder anstelle von e) noch

f) 0,1 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Enzyme, bevorzugt Protease, Amylase oder Lipase, enthalten.

[0024] In einer weiteren alternativen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Geschirreinigerformulierungen zusätzlich zu den Komponenten a) bis d) und gegebenenfalls e) und/oder f) oder anstelle einer der Komponenten e) oder f) noch

g) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 45 Gew.-% eines oder mehrere weitere Zusatzstoffe wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel oder Wasser enthalten.

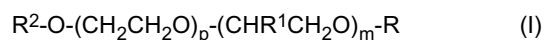
[0025] Die Summe der Komponenten a) bis g) in den jeweils möglichen Kombinationen der erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen ergibt immer 100 Gew.-%.

[0026] Die Formulierung kann als Tablette, Pulver, Gel, Kapsel oder Lösung verarbeitet sein. Es kann sich dabei sowohl um Formulierungen für Haushaltsanwendungen als auch für gewerbliche Anwendungen handeln. Reinigungsapparate in denen die erfindungsgemäß einzusetzende Kombination der Komponenten a) und b) bzw. die daraus erhältlichen Reinigungsformulierungen eingesetzt werden können sind Haushaltsspülmaschinen, Spülmaschinen in Großküchen, sowie Geschirreinigungsmaschinen auf Schiffen, in Fahrzeugen und Flugzeugen, aber auch Apparaterreinigungsmaschinen in medizinischen oder chemischen Labors.

[0027] Als Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen, die Komponenten a) bis d) enthaltenden Reinigungsformulierungen schwach oder niedrig schäumende nichtionische Tenside. Diese sind im Allgemeinen in Anteilen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-% enthalten.

[0028] Niedrig schäumende oder schwach schäumende nichtionische Tenside sind bevorzugt endgruppenverschlossene Fettalkylethoxylate und aus Fettalkoholen und unterschiedlich angeordneten Ethylenoxid- und Propylenoxid/Butylenoxid-Blöcken zugänglich (J. Tropsch, H. Gümbel, G. Oetter, New low-foaming surfactants for dishwasher detergents and rinse aids, SÖFW J. 2001, 127, H. 11, 2-5)

[0029] Bevorzugte nichtionische Tenside umfassen die Tenside der allgemeinen Formel (I)



worin

R^2 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen ist,

R^1 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder H sind, wobei R^1 bevorzugt Methyl ist,

p und m unabhängig voneinander 0 bis 300 sind.

[0030] Besonders bevorzugt steht p für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und m für eine ganze Zahl von 0 bis 30.

[0031] Die Tenside der Formel (I) können sowohl statistische Copolymere als auch Block-Copolymere sein, bevorzugt sind sie Block-Copolymere.

[0032] Weiterhin können Di- und Multiblockcopolymerisate, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid, eingesetzt werden, die beispielsweise unter der Bezeichnung Pluronic® (BASF Aktiengesellschaft) oder Tetronic® (BASF Corporation) kommerziell erhältlich sind. Weiterhin können Umsetzungsprodukte aus Sorbitanestern mit Ethylenoxid und/oder

Propylenoxid verwendet werden. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter nichtionischer Tenside gibt die EP-A 0 851 023 sowie die DE-A 198 19 187.

[0033] Die Formulierungen können weiterhin anionische oder zwitterionische Tenside enthalten, bevorzugt in Abmischung mit nichtionischen Tensiden. Geeignete anionische und zwitterionische Tenside sind ebenfalls in EP-A 851 023 sowie DE-A 198 19 187 genannt.

[0034] Als Komponente d) enthalten die erfindungsgemäßen, die Komponente a) bis d) enthaltenden Geschirreinigerformulierungen Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren.

[0035] Bleichmittel unterteilen sich in Sauerstoffbleichmittel und chlorhaltige Bleichmittel. Verwendung als Sauerstoffbleichmittel finden Alkalimetallperborate und deren Hydrate sowie Alkalimetallpercarbonate. Bevorzugte Bleichmittel sind hierbei Natriumperborat in Form des Mono- oder Tetrahydrats, Natriumpercarbonat oder die Hydrate von Natriumpercarbonat.

[0036] Ebenfalls als Sauerstoffbleichmittel einsetzbar sind Persulfate und Wasserstoffperoxid.

[0037] Typische Sauerstoffbleichmittel sind auch organische Persäuren wie beispielsweise Perbenzoesäure, Peroxy-alpha-Naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Phthalimidoperoxycaprinsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxisophthalsäure oder 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure.

[0038] Außerdem können auch folgende Sauerstoffbleichmittel in einer erfindungsgemäßen Geschirreinigerformulierung Verwendung finden:

Kationische Peroxysäuren, die in den Patentanmeldungen US 5,422,028, US 5,294,362 sowie US 5,292,447 beschrieben sind; Sulfonylperoxysäuren, die in der Patentanmeldung US 5,039,447 beschrieben sind.

[0039] Sauerstoffbleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Geschirreinigerformulierung, eingesetzt.

[0040] Chlorhaltige Bleichmittel sowie die Kombination von Bleichmittel mit peroxidhaltigen Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden. Bekannte chlorhaltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorosulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B, N,N'-Dichlorbenzoylharnstoff, p-Toluolsulfondichloroamid oder Trichlorethylenamin. Bevorzugte chlorhaltige Bleichmittel sind Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat oder Natriumdichloroisocyanurat.

[0041] Chlorhaltige Bleichmittel werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 8 Gew.%, bezogen auf die gesamte Geschirreinigerformulierung, eingesetzt.

[0042] Weiterhin können in geringen Mengen Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise Phosphonate, Borate, Metaborate, Metasilikate oder Magnesiumsalze zugegeben werden.

[0043] Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder substituierte Perbenzoesäure ergeben. Geeignet sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen enthalten, beispielsweise Substanzen aus der Klasse der Anhydride, Ester, Imide, acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetracetylmethylendiamin (TAMD), Tetraacetylglukoluril (TA-GU), Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), N-Acylimide, wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, wie beispielsweise n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonate (n- bzw. iso-NOBS), Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) oder Isatosäureanhydrid (ISA). Ebenfalls als Bleichaktivatoren eignen sich Nitrilquats wie beispielsweise N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril (MMA-Salze) oder Trimethylammoniumacetonitril-Salze (TMAQ-Salze).

[0044] Bevorzugt eignen sich Bleichaktivatoren aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiaminen, besonders bevorzugt TAED, N-Acylimide, besonders bevorzugt NOSI, acylierte Phenolsulfonate, besonders bevorzugt n- oder iso-NOBS, MMA und TMAQ.

[0045] Weiterhin können folgende Substanzen als Bleichaktivatoren in erfindungsgemäßen, die Komponenten a) und b) sowie c) und d) enthaltenden Geschirreinigerformulierungen Verwendung finden:

Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Phthalsäureanhydrid; acylierte mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Triacetin, Ethylenglykoldiacetat oder 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran; die aus DE-A 19 616 693 und DE-A 19 616 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren in EP-A 0 525 239 beschriebene Mischungen; acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den Schriften WO 94/27 970, WO 94/28 102, WO 94/28 103, WO 95/00 626, WO 95/14 759 sowie WO 95/17 498 bekannt sind.

[0046] Die in DE-A 19 616 769 aufgeführten hydrophil substituierten Acylacetale sowie die in DE-A 19 616 770 und WO 95/14 075 beschriebenen Acyllactame können ebenso wie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen

konventioneller Bleichaktivatoren eingesetzt werden.

[0047] Bleichaktivatoren werden in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Geschirrrreinigerformulierung eingesetzt.

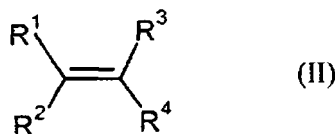
[0048] Als Komponente e) können die erfindungsgemäßen, die Komponente a) bis d) enthaltenden Geschirrrreinigungsformulierungen weitere Builder enthalten. Es können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden, deren hauptaufgabe im Binden von Calcium und Magnesium besteht.

[0049] Als weitere Builder können verwendet werden:

Copolymere a) aus

a1) mindestens einem Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden,

gegebenenfalls mit a2) mindestens einem Monomeren der allgemeinen Formel (II),



wobei

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander H, CH₃ oder C₂H₅ bedeuten,

R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder gegebenenfalls mit a3) mindestens einem weiteren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen mit 10 oder 100 Kohlenstoffatomen, oder niedermolekulare Carbonsäuren sowie deren Salze wie Alkalicitrate, insbesondere wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat, Alkalisuccinate, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Oxydisuccinat, Alkyl- oder Alkenyldisuccinate, Gluconsäuren, Oxadiacetate, Carboxymethyloxysuccinate, Tartratmonosuccinat, Tartratdisuccinat, Tartratmonoacetat, Tartratdiacetat, α-Hydroxypropionsäure;

oxidierte Stärken, oxidierte Polysaccharide,

homo- und copolymere Polycarbonsäuren und deren Salze wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure,

Pfropfpolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren auf Monosaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide oder Polyasparaginsäure; Aminopolycarboxylate und Polyasparaginsäure;

Phosphonate wie 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Hexamethyldiamintetramethylenphosphonsäure oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure;

Silikate wie Natriumdisilikat und Natriummetasilikat;

wasserlösliche Builder wie Zeolithe und kristalline Schichtsilikate.

[0050] Bevorzugte Monomere a1) sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Bevorzugte Copolymere a) enthalten als Monomere a1) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure.

[0051] Gegebenenfalls einzusetzende bevorzugte Monomere a2) sind beispielsweise Isobuten, Diisobuten, Buten, Penten, Hexen und Styrol. Weiterhin bevorzugte Copolymere a) enthalten als Monomere a2) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Isobuten, Diisobuten (2-Methyl-3,3-dimethyl-1-buten) und Styrol.

[0052] Gegebenenfalls einzusetzende bevorzugte Monomere a3) weisen mindestens 10, bevorzugt 10-26 C-Atome auf. Besonders bevorzugte Monomere a3) sind 1-Decen, 1-Dodecan, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octaden, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und 1-Hexacosen. Weiterhin bevorzugte Copolymere a) enthalten als Monomere a3) Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂-α-Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen.

[0053] Insbesondere besonders bevorzugte Copolymere a) enthalten sowohl Monomere a1), die ausgewählt sind aus Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure, als auch Monomere a2) die ausgewählt sind aus Isobuten, Diisobuten und Styrol als auch Monomere a3), die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Dodecen, 1-Oktadecen, C₂₂-α-Olefin, einem Gemisch aus C₂₀-C₂₄-α-Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen. Insbesondere

bevorzugt sind Copolymere aus 30 bis 70 Gew.-% Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Monomere a1), 20 bis 40 Gew.-% Isobuten als Monomere a2) und 5 bis 20 Gew.-% Octadecen als Monomere a3).

[0054] Als Komponente f) können die erfindungsgemäßen, die Komponenten a) bis d) enthaltenden Geschimeinigerformulierungen Enzyme enthalten. Dem Geschimeinigsmittel können zwischen 0,1 und 8 Gew.-% Enzyme, bezogen auf die gesamte Zubereitung, zugesetzt werden, um dessen Leistung zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Weiterhin können beispielsweise auch Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

[0055] Die erfindungsgemäßen, die Komponenten a) bis d) enthaltenden Geschirreinigerformulierungen können darüber hinaus als Komponente g) weitere Additive enthalten wie anionische oder zwitterionische Tenside, Bleichkatalysatoren, Alkaliträger, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und Wasser.

[0056] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren bzw. an deren Stelle können auch die aus EP-A 446 982 und EP-A 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Geschirreinigerformulierungen enthalten sein.

[0057] Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören beispielsweise die aus DE-A 19 529 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Komplexe und deren aus DE-A 19 620 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus DE-A 19 536 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in DE-A 19 605 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus DE-A 19 620 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in DE-A 4 416 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in EP-A 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus EP-A 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus EP-A 443 651, EP-A 458 397, EP-A 458 398, EP-A 549 272, EP-A 544 490 und EP-A 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus DE-A 19 613 103 und WO 95/27 775 bekannt.

[0058] Zweikernige Mangan-Komplexe, die 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN) enthalten, wie beispielsweise $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$ eignen sich ebenfalls als wirkungsvolle Bleichkatalysatoren. Diese Mangan-Komplexe sind in den zuvor genannten Schriften ebenfalls beschrieben.

[0059] Als Bleichkatalysatoren eignen sich bevorzugt bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe oder Übergangsmetallsalze aus der Gruppe bestehend aus den Mangansalzen und -komplexen und den Cobaltsalzen und -komplexen. Besonders bevorzugt eignen sich die Cobalt(amin)-Komplexe, die Cobalt(acetat)-Komplexe, die Cobalt(carbonyl)-Komplexe, die Chloride des Cobalts oder Mangans, Mangansulfat oder $[(TMTACN)_2Mn^{IV}Mn^{IV}(\mu-O)_3]^{2+}(PF_6^-)_2$.

[0060] Bleichkatalysatoren können in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0025 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,25 Gew.%, bezogen auf die gesamte Geschirreinigerformulierung, eingesetzt werden.

[0061] Als weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen, die Komponenten a) bis d) enthaltenden Geschirreinigerformulierungen können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Ammonium- und/oder Alkalimetallhydroxide, Ammonium- und/oder Alkalimetallcarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammonium- und/oder Alkalimetallsesquicarbonat, Ammonium- und/oder Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei bevorzugt Ammonium- und/oder Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0062] Als Korrosionsinhibitoren können Silberschutzmittel 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. Darüber hinaus verwendet man in Geschirreinigerformulierungen häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden bevorzugt sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol und Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt werden hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans sowie des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen oder Wismutverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0063] Paraffinöle und Silikonöle können optimal als Entschäumer und zum Schutz von Kunststoff- und Metalloberflächen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Entschäumer in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt. Außerdem können Farbstoffe wie beispielsweise Patentblau, Konservierungsmittel wie beispielsweise Kathon CG, Parfüme oder sonstige Duftstoffe den erfindungsgemäßen die Komponenten a) und b) sowie c) und d) enthaltenden Geschirreinigerformulierungen zugesetzt werden.

[0064] Die erfindungsgemäßen Geschirrrreinigerformulierungen für die maschinelle Reinigung von Geschirr auf Basis eines Buildersystems mit den Komponenten a) und b) sowie außerdem der Komponenten c) und d) können sowohl in Pulverform, als auch als Tabs eingesetzt werden.

5 Beispiele

[0065] Für die folgenden Versuche wurde eine Richtrezeptur eines niederalkalischen Reinigers (typischer Phosphatgehalt) nach Hermann G. Hauthal, G. Wagner (Hrsg): Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt, Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, 2003, ISBN 3-87846-230-1 eingesetzt:

10 Beispiel 1

[0066]

15	Pentatriumtriphosphat (NTPP)	45,5 % Anteil
	Phosphonate (Hydroxyethylendiamin)	5 %
	Natriumpolycarboxylate	6 %
	Soda	20 %
20	Natriumdisilikat	5 %
	Natriumperborat	10 %
	Bleichaktivator TAED (Tetraacetylenylendiamin)	2 %
	Protease und Amylase	4 %
	Schaumarme Tenside	2 %
25	Silberschutz	0,2 %
	Duftstoffe	0,2 %

[0067] In dieser Rezeptur wird Natriumtripolyphosphat teilweise durch Natriumiminodisuccinat, Natriummethylglycindiacetat, Trinatriumcitrat und Natriumsulfat ersetzt.

[0068] Es wurde die Reinigungsleistung und die Materialschonung von ausgewählten Kombinationen getestet.

VN1: Grundrezeptur wie oben (nicht erfindungsgemäß)

VN 2: NTPP reduziert auf 30 %, ergänzt durch 15,5 % Na-IDS (erfindungsgemäß)

VN 3: NTPP reduziert auf 30 %, ergänzt durch 15,5 % Na-MGDA (nicht erfindungsgemäß)

VN 4: NTPP reduziert auf 30 %, ergänzt durch 15,5 % Na-Citrat (nicht erfindungsgemäß)

VN 5: NTPP reduziert auf 25%, ergänzt durch 20,5 % Na-IDS

VN 6: NTPP reduziert auf 20%, ergänzt durch 25,5 % Na-IDS (nicht erfindungsgemäß)

VN 7: NTPP reduziert auf 15%, ergänzt durch 30,5 % Na-IDS (nicht erfindungsgemäß)

VN 8: NTPP reduziert auf 10%, ergänzt durch 35,5 % Na-IDS (nicht erfindungsgemäß)

[0069] Im Folgenden sind die Ergebnisse von Testreihen zusammengestellt, die mit diesen Formulierungen durchgeführt wurden. Dabei wurde zunächst die Reinigungsleistung untersucht, wobei in einer Versuchsreihe (R1) ohne Klarspüler; in der zweiten (R2) mit Klarspüler gearbeitet wurde. Die Bewertung der Reinigungsleistung erfolgte mit einem Notensystem, wobei die Note 1 keine Reinigungswirkung, die Note 10 vollständige Reinigung (= wie neu) repräsentiert.

[0070] Die Prozentangaben bei bestimmten Schmutzarten beruhen auf einer gravimetrischen Bestimmung.

Prüfbedingungen:

50 [0071]

Reinigerdosierung 20 g

Wasserhärte 8-10°dH

55 Versuchsreihe 1 (=R1)

EP 2 113 024 B1

	VN 1 R1 Note	VN 2 R1 Note	VN 3 R1 Note	VN 4 R1 Note	VN 5 R1 Note	VN 6 R1 Note	VN 7 R1 Note	VN 8 R1 Note
Haferbrei	7,7	8,1	8,0		7,9	7,5	7,3	6,8
Hackfleisch 120°C	8,4	8,7	8,7		7,9	6,3	5,5	4,6
Milch	6,5	6,4	6,5		6,5	6,5	6,5	6,4
Tee	2,3	3,3	4,8		3,8	4,3	4,8	5,1
	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.		% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.
Ei/Milch	96	97	97		97	96	96	97
Eigelb	64	66	68		66	68	68	70
Reisstärke	99	99	99		99	99	99	99
Notenskala: Eigelb, Reis, Tomate/Käse: 0% = keine Reinigungswirkung, 100 % = vollständig sauberes Trägermaterial Hafer, Hackfleisch, Tee, Milch: 0 = keine Reinigungswirkung, 10 = vollständig sauberes Trägermaterial								

[0072] Bei dieser Versuchsreihe schnitten die phosphatärmeren Varianten bei Tee besser ab als bei der klassischen Variante.

Prüfungsbedingungen bei dem Reinigungsversuch mit Klarsspüler:

[0073]

Reinigerdosierung 20 g Tab

Wasserhärte 8-10°dH

Versuchsreihe 2 (= R2). Bei der Untersuchung der Reinigungsleistung wurde Klarsspüler zudosiert.

Klarsspüler 3 ml IEC Typ III

	VN 1 R2 Note	VN 2 R2 Note	VN 3 R2 Note	VN 4 R2 Note	VN 5 R2 Note	VN 6 R2 Note	VN 7 R2 Note	VN 8 R2 Note
Haferbrei	8,5	8,5		8,4	8,4	8,1	7,8	7,1
Hackfleisch 120°C	6,9	6,8		3	6,1	5,3	4,2	3,5
Milch	6,6	6,6		6,5	6,6	6,4	6,7	6,5
Tee	7,8	7,8		3,5	8,2	8,4	8,5	8,7
	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.	% Ablös.
Ei/Milch	28	26		29	26	27	26	27
Eigelb	33	29		19	28	27	28	26
Reisstärke	66	64		60	64	64	63	62

[0074] Bei der zweiten Reihe wurde die Reinigungsleistung bei Verwendung eines Klarspülers untersucht. Dabei wurden bei der klassischen Rezeptur und bei der NTPP/Na-IDS Rezeptur bessere Reinigungsleistungen bei Teean-schmutzungen erzielt; nicht jedoch bei Verwendung von Trinatriumcitrat als Substitut für ein Drittel des Phosphatanteils.

EP 2 113 024 B1

[0075] Die Tests bezüglich Materialschonung wurden mit einer Miele turbothermic G 666 SC Geschirrspülmaschine mit einem Universalprogramm 65°C durchgeführt. Dosierung 20 g - Tab über Dosierkammer, Klarspüler 3 ml IEC type III, die Wasserhärte war 0,1°dH.

Material	VN1	VN2	VN3	VN4	VN 5	VN 6	VN 7	VN 8
Glas								
Bleikristall	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,5	3,3	3,0
Kalikristall Soiree	4,4	4,0	3,5	2,9	3,6	3,3	3,1	2,8
Glas mit Dekor								
Kalknatron	3,5	2,0	1,0	3,5	1,8	1,7	1,4	1,0
Glas	3,5	3,5	1,5	3,5	2,8	2,2	1,8	1,4
Besteck								
Silber	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,8	4,2

Auswertung der Ergebnisse:

[0076]

Note 5 = kein Materialangriff/Verfärbung/Irisieren

Note 4 = geringer Materialangriff/Verfärbung/Irisieren

Note 3 = leichter Materialangriff/Verfärbung/Irisieren

Note 2 = starker Materialangriff/Verfärbung/Irisieren

Note 1 = sehr starker Materialangriff/Verfärbung/Irisieren

[0077] Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen phosphatreduzierten Rezepturen, die erfindungsgemäß einzusetzende Kombination von NTPP und Na-IDS enthalten, deutliche Unterschiede in der Materialschonung zeigen. So wirkt sich die Substitution von nur einem Drittel Phosphat durch Na-MGDA deutlich ungünstig auf Glas mit Dekor aus, während die gleiche Substitution durch Na-IDS geringere Korrosivität bewirkt. Auch das vermeintlich schonende Citrat zeigte bei Kalikristall einen materialabtragenden Effekt.

Patentansprüche

1. Verwendung eines phosphatreduzierten Buildersystems auf Basis von

- a) 25 bis 40 Gew.-% Alkalitriphosphat, bevorzugt Natriumtripolyphosphat, und
- b) 15 bis 30 Gew.-% Iminodibernsteinsäure und/oder deren Alkalisalze, bevorzugt Natriumsalze,

zur Herstellung von materialschonenden Geschirreinigerformulierungen für die automatische, maschinelle Geschirreinigung.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Buildersystem zusätzlich zu den Komponenten a) und b) ein oder mehrere Komplexbildner der Reihe Nitrilotriessigsäure oder deren Salze, Hydroxyethylendiamintriessigsäure oder deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure oder deren Salze, Diethylentriaminpentaessigsäure oder deren Salze, Methylglycindiessigsäure oder deren Salze, Glutamindiessigsäure oder deren Salze, Hydroxyiminodibernsteinsäure oder deren Salze; Ethylendiamindibernsteinsäure oder deren Salze, Asparaginsäurediacetat und deren Salze enthält.

3. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als zusätzliche Bestandteile Poly-

acrylsäure oder deren Salze, modifizierte Polyacrylsäure oder deren Salze, Polycarboxylate auf der Basis Polyasparaginsäure oder deren Salze, Carboxymethylcellulose oder deren Salze, oxidierte Stärke oder Cellulose, Metasilikate, Schichtsilikate, Orthosilikate, Carbonat oder Hydrogencarbonat eingesetzt werden.

4. Geschirrrreinigerformulierungen für die maschinelle Geschirreinigung, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese als Buildersystem

- a) 25 bis 40 Gew.% Alkalitriphosphat, bevorzugt Natriumtri-phosphat, und
- b) 15 bis 30 Gew.% Iminodibernsteinsäure und/oder deren Alkalisalze, bevorzugt Natriumsalze, sowie außerdem
- c) 1 bis 15 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside und
- d) 0,1 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren enthalten.

5. Geschirrrreinigerformulierungen gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese zusätzlich

- e) 0,1 bis 60 Gew.-% weitere Builder enthalten.

6. Geschirrrreinigerformulierungen gemäß Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese zusätzlich 0,1 bis 8 Gew.-% Enzyme enthalten.

7. Geschirrrreinigerformulierungen gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Zusatzstoffe enthalten.

8. Maschinelles Reinigungsverfahren von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, dass** dabei eine Geschirrrreinigerformulierung eingesetzt wird, die als Buildersystem

- a) 25 bis 40 Gew.-% Alkalitriphosphat, bevorzugt Natriumtri-phosphat, und
- b) 15 bis 30 Gew.-% Iminodibernsteinsäure und/oder deren Alkalisalze, bevorzugt Natriumsalze, sowie außerdem
- c) 1 bis 15 Gew.-% schwach schäumende nichtionische Tenside und
- d) 0,1 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren enthält.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geschirrrreinigerformulierung als Pulver oder als Tab eingesetzt wird.

Claims

1. Use of a reduced-phosphate builder system based on

- a) 25 to 40% by weight of alkali metal triphosphate, preferably sodium triphosphate, and
- b) 15 to 30% by weight of iminodisuccinic acid and/or its alkali metal salts, preferably sodium salts,

for producing material-protective dishwashing detergent formulations for automatic machine dishwashing.

2. Use according to Claim 1, **characterized in that** the builder system, in addition to components a) and b), comprises one or more complexing agents from the group of nitrilotriacetic acid and its salts, hydroxyethylenediaminetriacetic acid and its salts, ethylenediaminetetraacetic acid and its salts, diethylenetriaminepentaacetic acid and its salts, methylglycinediacetic acid and its salts, glutaminediacetic acid and its salts, hydroxyiminodisuccinic acid and its salts, ethylenediaminedisuccinic acid and its salts, aspartic acid diacetate and its salts.

3. Use according to Claims 1 and 2, **characterized in that** the additional constituents used are polyacrylic acid or its salts, modified polyacrylic acid or its salts, polycarboxylates based on polyaspartic acid or their salts, carboxymethylcellulose or its salts, oxidized starch or cellulose, metasilicates, sheet silicates, ortho silicates, carbonate or hydrogencarbonate.

4. Dishwashing detergent formulations for machine dishwashing, **characterized in that** they comprise, as a builder system

- a) 25 to 40% by weight of alkali metal triphosphosphate, preferably sodium triphosphosphate, and
- b) 15 to 30% by weight of iminodisuccinic acid and/or its alkali metal salts, preferably sodium salts, and also
- c) 1 to 15% by weight of low-foaming nonionic surfactants and
- d) 0.1 to 30% by weight of bleach and optionally bleach activators.

5 5. Dishwashing detergent formulations according to Claim 4, **characterized in that** they additionally comprise

- e) 0.1 to 60% by weight of further builders.

10 6. Dishwashing detergent formulations according to Claim 4 or 5, **characterized in that** they additionally comprise 0.1 to 8% by weight of enzymes.

7. Dishwashing detergent formulations according to one of Claims 4 to 6, **characterized in that** they comprise 0.1 to 50% by weight of one or more further additives.

15 8. Machine dishwashing process for dishware, **characterized in that** a dishwashing detergent formulation is used therein which comprises, as a builder system,

- a) 25 to 40% by weight of alkali metal triphosphosphate, preferably sodium triphosphosphate, and
- b) 15 to 30% by weight of iminodisuccinic acid and/or its alkali metal salts, preferably sodium salts, and also
- c) 1 to 15% by weight of low-foaming nonionic surfactants and
- d) 0.1 to 30% by weight of bleach and optionally bleach activators.

20 9. Process according to Claim 8, **characterized in that** the dishwashing detergent formulation is used as a powder or as a tab.

Revendications

30 1. Utilisation d'un système d'adjuvant à teneur réduite en phosphates à base de

- a) 25 à 40 % en poids d'un triphosphosphate alcalin, de préférence le triphosphosphate de sodium, et
- b) 15 à 30 % en poids d'acide iminodisuccinique et/ou ses sels alcalins, de préférence ses sels de sodium, pour la fabrication de formulations détergentes pour la vaisselle douces envers les matériaux pour le lavage automatique de la vaisselle en machine.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le système d'adjuvant contient en plus des composants a) et b) un ou plusieurs complexants de la série de l'acide nitrilotriacétique ou ses sels, l'acide hydroxyéthylènediaminotriacétique ou ses sels, l'acide éthylènediaminotétraacétique ou ses sels, l'acide diéthylènetriaminopentaacétique ou ses sels, l'acide méthylglycinediacétique ou ses sels, l'acide glutaminediacétique ou ses sels, l'acide hydroxyiminodisuccinique ou ses sels ; l'acide éthylènediaminedisuccinique ou ses sels, le diacétate d'acide asparaginique et ses sels.

3. Utilisation selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'acide polyacrylique ou ses sels, l'acide polyacrylique modifié ou ses sels, des polycarboxylates à base d'acide polyasparaginique ou ses sels, la carboxyméthylcellulose ou ses sels, la cellulose ou l'amidon oxydé, des méta-silicates, des silicates en feuillets, des orthosilicates, un carbonate ou un hydrogénocarbonate sont utilisés en tant que constituant supplémentaire.

4. Formulations détergentes pour la vaisselle pour le lavage de la vaisselle en machine, **caractérisées en ce que** celles-ci contiennent en tant que système d'adjuvant

- a) 25 à 40 % en poids d'un triphosphosphate alcalin, de préférence le triphosphosphate de sodium, et
- b) 15 à 30 % en poids d'acide iminodisuccinique et/ou ses sels alcalins, de préférence ses sels de sodium, ainsi qu'également
- c) 1 à 15 % en poids de tensioactifs non ioniques faiblement moussants et
- d) 0,1 à 30 % en poids d'agents blanchissants et éventuellement d'activateurs de blanchiment.

5. Formulations détergentes pour la vaisselle selon la revendication 4, **caractérisées en ce que** celles-ci contiennent

également

e) 0,1 à 60 % en poids d'adjuvants supplémentaires.

- 5 **6.** Formulations détergentes pour la vaisselle selon la revendication 4 ou 5, **caractérisées en ce que** celles-ci contiennent également 0,1 à 8 % en poids d'enzymes.
- 10 **7.** Formulations détergentes pour la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisées en ce que** celles-ci contiennent 0,1 à 50 % en poids d'un ou de plusieurs additifs supplémentaires.
- 15 **8.** Procédé de lavage de la vaisselle en machine, **caractérisé en ce qu'**une formulation détergente pour la vaisselle qui contient en tant que système d'adjuvant
- a) 25 à 40 % en poids d'un tripolyphosphate alcalin, de préférence le tripolyphosphate de sodium, et
- b) 15 à 30 % en poids d'acide iminodisuccinique et/ou ses sels alcalins, de préférence ses sels de sodium, ainsi qu'également
- c) 1 à 15 % en poids de tensioactifs non ioniques faiblement moussants et
- d) 0,1 à 30 % en poids d'agents blanchissants et éventuellement d'activateurs de blanchiment, est utilisée.
- 20 **9.** Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la formulation détergente pour la vaisselle est utilisée sous la forme d'une poudre ou d'une tablette.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3697453 A [0012]
- WO 2006029806 A [0013]
- EP 0851023 A [0032]
- DE 19819187 A [0032] [0033]
- EP 851023 A [0033]
- US 5422028 A [0038]
- US 5294362 A [0038]
- US 5292447 A [0038]
- US 5039447 A [0038]
- DE 19616693 A [0045]
- DE 19616767 A [0045]
- EP 0525239 A [0045]
- WO 9427970 A [0045]
- WO 9428102 A [0045]
- WO 9428103 A [0045]
- WO 9500626 A [0045]
- WO 9514759 A [0045]
- WO 9517498 A [0045]
- DE 19616769 A [0046]
- DE 19616770 A [0046]
- WO 9514075 A [0046]
- DE 4443177 A [0046]
- EP 446982 A [0056]
- EP 453003 A [0056]
- DE 19529905 A [0057]
- DE 19620267 A [0057]
- DE 19536082 A [0057]
- DE 19605688 A [0057]
- DE 19620411 A [0057]
- DE 4416438 A [0057]
- EP 272030 A [0057]
- EP 693550 A [0057]
- EP 443651 A [0057]
- EP 458397 A [0057]
- EP 458398 A [0057]
- EP 549272 A [0057]
- EP 544490 A [0057]
- EP 544519 A [0057]
- DE 19613103 A [0057]
- WO 9527775 A [0057]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HAUTHAL, WAGNER.** Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt. Verlag für Chemische Industrie, 2003, 161-168 [0006]
- Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt. Verlag für Chemische Industrie, 2003 [0065]