



(11) **EP 3 623 456 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**18.03.2020 Patentblatt 2020/12**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/33** (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/36** (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 7/26** (2006.01) **C11D 7/32** (2006.01)  
**C11D 7/36** (2006.01) **C11D 3/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18193918.2**

(22) Anmeldetag: **12.09.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(72) Erfinder:  
• **BRUDL, Christoph**  
**5310 Mondsee (AT)**  
• **LUKASSER, Josef**  
**5310 Mondsee (AT)**

(74) Vertreter: **Sonn & Partner Patentanwälte**  
**Riemergasse 14**  
**1010 Wien (AT)**

(71) Anmelder: **CLARO Products GmbH**  
**5310 Mondsee (AT)**

(54) **SILBERSCHUTZMITTEL**

(57) Die Erfindung betrifft ein Silberschutzmittel, das Wismutcitrat, ein abbaubares Carboxylat oder ein Phosphonat, sowie ein Salz der Methylglycindiessigsäure umfasst.

Weiters wird ein Waschmittel offenbart, welches das erfindungsgemäße Schutzmittel aufweist.

**EP 3 623 456 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Das Gebiet der vorliegenden Erfindung ist das der Silberschutzmittel, bevorzugt für Waschmittel, insbesondere für Geschirrspülmittel, zum Schutz silberhaltiger Erzeugnisse während eines Waschvorganges.

**[0002]** Der Silberschutz silberhaltiger Erzeugnisse im Allgemeinen und von Silberbesteck im Besonderen stellt eine Herausforderung in Gastronomie und Haushalt dar. Durch den Kontakt von silberhaltigen Erzeugnissen mit schwefelhaltigen Verbindungen, die beispielsweise in Eiern oder Zwiebeln vorhanden sind, können die silberhaltigen Erzeugnisse verfärben. Des Weiteren kann das Silber der silberhaltigen Erzeugnisse während eines Waschvorganges mit Bleichmittel in Berührung kommen, wodurch das Silber zu dunkelgrauem Silberoxid oxidiert wird. Diese Vorgänge können vor allem bei Silberbesteck zu nicht gewünschten Verfärbungen des Silberbestecks führen.

**[0003]** Im Stand der Technik sind verschiedene Silberschutzmittel bekannt. In der EP 0 872 543 A2 ist ein Spülmittel mit Korrosionsschutzwirkung für Silber offenbart, das einen Metall-Triazol-Komplex und ein weiteres Triazol aufweist.

**[0004]** Auch die WO 1997/003177 A1 zeigt ein Geschirrwaschmaschinenspülmittel in Form einer Tablette, das ein Bleichmittel, einen Bleichaktivator und ein Silber- und/oder Kupferkorrosionsschutzmittel aufweist, wobei das Silber- und/oder Kupferkorrosionsschutzmittel nicht gemeinsam in einer Schicht zusammen mit dem Bleichmittel und dem Bleichaktivator enthalten ist. Als Silber- und/oder Kupferkorrosionsschutzmittel ist gemäß der WO 1997/003177 A1 unter anderem Benzotriazol vorgesehen.

**[0005]** Die EP 0 906 407 B1 offenbart ein Geschirrspülmittel, das Methylglycindiessigsäure (MGDA) mit einem Massenanteil von 10 % enthält und auch bei einem niedrigen pH-Wert arbeitet. Als Silber- und/oder Kupferkorrosionsschutzmittel wird ebenfalls Benzotriazol eingesetzt.

**[0006]** Benzotriazol ist teilweise wasserlöslich, zieht im Zuge des Waschvorganges auf die Oberfläche des silberhaltigen Erzeugnisses auf und schützt diese Oberfläche vor Verfärbungen. Nachteilig ist jedoch, dass Benzotriazol ein Umweltgift und nur schwer abbaubar ist. Schwer abbaubar bedeutet in diesem Zusammenhang langsame bis keine Zersetzung in kleinere Moleküle mithilfe von Lebewesen oder deren Enzymen. Benzotriazol wird daher in Kläranlagen nur zu einem kleinen Anteil eliminiert und gelangt in großen Mengen in Flüsse und Seen. Benzotriazol wird in den Gefahren- und Sicherheitshinweisen des global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) mit H-411 eingestuft, das bedeutet, dass Benzotriazol giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung ist.

**[0007]** Somit besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein besser abbaubares Silberschutzmittel zur Verfügung zu stellen. Insbesondere soll das Silberschutzmittel biologisch durch Lebewesen oder deren Enzymen zersetzt und aus der Umwelt entfernt werden.

**[0008]** Dazu stellt die vorliegende Erfindung ein Silberschutzmittel zur Verfügung, das biologisch abbaubar und umweltfreundlich ist. Das Silberschutzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst Wismutcitrat, ein abbaubares Carboxylat oder ein Phosphonat, sowie ein Salz der Methylglycindiessigsäure (MGDA). Dabei kann das Carboxylat ein einfaches Molekül oder ein Polymer sein.

**[0009]** Mit dem erfindungsgemäßen Silberschutzmittel werden silberhaltige Erzeugnisse vor Belägen und/oder Verfärbungen während eines Waschganges geschützt. Dabei kann zur Reinigung verschmutzter silberhaltiger Erzeugnisse das erfindungsgemäße Silberschutzmittel alleine in Wasser gelöst oder zusammen mit Bestandteilen von Waschmitteln, beispielsweise in Handgeschirrspülmitteln oder in Maschinengeschirrspülmitteln, verwendet werden.

**[0010]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung führt ein Silberschutz zu besonders guten Ergebnissen, wenn das abbaubare Carboxylat ein Salz der Polyepoxybernsteinsäure (PESA), bevorzugt ein Alkalisalz der Polyepoxybernsteinsäure, insbesondere das Dinatriumsalz der Polyepoxybernsteinsäure, ist. Gemäß Li, X. et al.: "Effect of Synthesis Process Parameters of PESA on its Scaleinhibiting Performance", Advanced Materials Research Vols. 550-553, 2012, S. 643-647, wird PESA als umweltfreundliches Wasseraufbereitungsmittel in Kühlwasseranlagen zur Hemmung von Belagsbildungen eingesetzt.

**[0011]** Die US 5,062,962 A und die US 5,147,555 A offenbaren Verfahren zum Kontrollieren von Belagsbildungen in wässrigen Systemen. Zwar wird die Korrosionsschutzwirkung metallischer Oberflächen von Wärmetauschern mithilfe von PESA gezeigt, jedoch ist weder ein Waschmittel noch ein Silberschutz in der US 5,062,962 A bzw. in der US 5,147,555 A beschrieben.

**[0012]** Die US 4,654,159 A offenbart PESA und die Herstellung von PESA als Ether-Hydroxypolycarboxylat aus Epoxidbernsteinsäure, wobei die Verwendung als Inhaltsstoff in Waschmitteln zur Substitution von Phosphor- und Stickstoffhaltigen Inhaltsstoffen gezeigt ist. Die Verwendung von PESA als Silberschutzmittel oder die Kombination von PESA mit Wismutcitrat oder MGDA sind in der US 4,654,159 A nicht gezeigt.

**[0013]** Es ist erfindungsgemäß günstig, wenn das abbaubare Carboxylat ein Salz der Iminodibernsteinsäure (IDS), bevorzugt ein Alkalisalz der Iminodibernsteinsäure, insbesondere das Tetranatriumsalz der Iminodibernsteinsäure, ist. Die IDS ist ein Komplexmierungsmittel und biologisch abbaubar. Zwar beschreibt die WO 2009/040544 A1 ein Waschmittel, das als Aufbaustoff beispielsweise ein Salz der MGDA und ein Salz der IDS umfassen kann sowie zur Korrosionsschutzwirkung auch Wismut aufweisen kann, jedoch gibt es keinen Hinweis auf die Verwendung von Wismutcitrat. Des

Weiteren sind MGDA und IDS Elemente einer Liste von Komponenten, die als Inhaltsstoff in Frage kommen und Wismut ein Element einer weiteren Liste von Komponenten, die als Korrosionsinhibitoren geeignet sind.

**[0014]** Weiters ist es günstig, wenn das abbaubare Carboxylat ein Salz der Polyasparaginsäure (PASP) ist. Vorteile der PASP sind die gute Wasserlöslichkeit und die gute Abbaubarkeit.

**[0015]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das abbaubare Carboxylat ein Polymer oder Copolymer der Itaconsäure.

**[0016]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Phosphonat ein Salz der Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP), ein Salz der Phosphonobutantricarbonsäure (PBTC), ein Salz der Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) oder ein Salz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP).

**[0017]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Salz der Methylglycindiessigsäure ein Alkalisalz der Methylglycindiessigsäure, insbesondere das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure.

**[0018]** In einem weiteren Aspekt sieht die vorliegende Erfindung anstatt des Salzes der Methylglycindiessigsäure die Verwendung einer Kombination aus einem Salz der Polyepoxybernsteinsäure, bevorzugt einem Alkalisalz der Polyepoxybernsteinsäure, insbesondere dem Dinatriumsalz der Polyepoxybernsteinsäure, sowie einem Alkalisalz der Iminodibernsteinsäure, insbesondere dem Tetranatriumsalz der Iminodibernsteinsäure, vor. Überraschenderweise tritt bei dieser Kombination ebenfalls ein Schutz silberhaltiger Erzeugnisse während eines Waschvorganges ein.

**[0019]** In einem weiteren Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Waschmittel, das einen Silberschutz umfasst, wobei der Silberschutz Wismutcitrat, ein abbaubares Carboxylat oder ein Phosphonat, sowie ein Salz der Methylglycindiessigsäure aufweist. Das erfindungsgemäße Waschmittel ist bevorzugt abbaubar und eignet sich besonders gut zum Reinigen von silberhaltigen Erzeugnissen, insbesondere von Silberbesteck, da das Silber der silberhaltigen Erzeugnisse vor Belägen und/oder Verfärbungen und/oder Oxidationen zu Silberoxid geschützt ist.

**[0020]** Es ist günstig, wenn der Massenanteil des Wismutcitrats bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 2,5 %, bevorzugt zwischen 0,25 % und 1 %, insbesondere zwischen 0,4 % und 0,6 %, liegt.

**[0021]** Weiters ist es günstig, wenn der Massenanteil des abbaubaren Carboxylats bzw. des Phosphonats bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 20 %, bevorzugt zwischen 0,1 % und 10 %, insbesondere zwischen 0,5 % und 5 %, liegt.

**[0022]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Massenanteil des Salzes der Methylglycindiessigsäure bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 35 %, bevorzugt zwischen 5 % und 15 %, insbesondere zwischen 7 % und 15 %.

**[0023]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Waschmittel ein Maschinengeschirrspülmittel, wobei das Maschinengeschirrspülmittel in Form eines Tabs oder eines Pulvers sein kann.

**[0024]** Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, dass das Waschmittel in einer bevorzugten Ausführungsform seine Wirkung bei niedrigen Temperaturen unter 60 °C voll entfaltet. Aus diesem Grund ist es günstig, wenn das erfindungsgemäße Waschmittel in einem Geschirrspüler bei Temperaturen unter 60 °C, bevorzugt unter 55 °C, insbesondere unter 50 °C verwendet wird.

**[0025]** Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Beispiel illustriert, auf welches sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist.

#### Beispiel:

**[0026]** Es wurden 6 in der Zusammensetzung verschiedene Geschirrspülmittel GM 1 bis GM 6 hergestellt, die unterschiedliche Silberschutzmittel umfassen, wobei aus den Geschirrspülmitteln GM 1 bis GM 6 Tabs mit je 20 g gepresst wurden. In Tabelle 1 sind die Massenanteile der Bestandteile der Geschirrspülmittel GM 1 bis GM 6 gezeigt. Die Silberschutzmittel, die Bestandteil der Geschirrspülmittel GM 1 bis GM 6 sind, weisen Benzotriazol, Wismutcitrat, das Natriumsalz des Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymers (MA-AA), das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure (MGDA), das Dinatriumsalz der Polyepoxybernsteinsäure (PESA), das Tetranatriumsalz der Iminodibernsteinsäure (IDS) und/oder ein Salz der Polyasparaginsäure (PASP) auf. Die restlichen Bestandteile der Geschirrspülmittel GM 1 bis GM 6 sind aus dem Stand der Technik bekannt, sodass diese nicht näher erläutert werden.

**[0027]** Das Silberschutzmittel des Geschirrspülmittels GM 1 weist Benzotriazol und MA-AA mit Massenanteilen von 0,3 % und 4,45 % auf. Die Verwendung von Benzotriazol ist aus dem Stand der Technik bekannt.

**[0028]** Das Silberschutzmittel des Geschirrspülmittels GM 2 beinhaltet Wismutcitrat und MA-AA mit Massenanteilen von 0,5 % und 4,45 % und dient zusammen mit dem Silberschutzmittel des Geschirrspülmittels GM 1 als Referenz für die Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Silberschutzmittels der Geschirrspülmittel GM 3 bis GM 6.

**[0029]** Die aus den Geschirrspülmitteln GM 1 bis GM 6 hergestellten Tabs wurden einzeln in einen mit Silberbesteck beladenen Maschinengeschirrspüler gegeben und jeweils 30 Spülzyklen eines Waschprogramms mit Temperaturen zwischen 45 °C und 65 °C durchlaufen. Anschließend wurde der Belag und die Verfärbung des Silberbestecks gemessen und mithilfe einer numerischen Skala bewertet. Die numerische Skala weist eine Zahlenfolge von 0 bis 10 auf, wobei 0 Punkte einen sehr hohen Belag und eine hohe Verfärbung und 10 Punkte keinen signifikanten Belag und keine signifikante

Verfärbung des Silberbestecks bedeuten.

**[0030]** Die Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, dass die Belagsbildung des Silberbestecks nach 30 Spülzyklen bei Verwendung des Silberschutzmittels des Geschirrspülmittels GM 1 mit 7 Punkte bewertet wurde.

**[0031]** Die Verwendung von Bismutcitrat anstatt von Benzotriazol als Silberschutz in dem Geschirrspülmittel GM 2 führt zu einem hohen Belag und zu einer hohen Verfärbung des Silberbestecks nach 30 Spülzyklen. Die Belagsbildung wurde bei dieser Versuchsreihe mit 1,5 Punkte bewertet.

**[0032]** Die Benutzung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Silberschutzmittels im Geschirrspülmittel GM 3, wobei das Silberschutzmittel Wismutcitrat, MA-AA und MGDA mit Massenanteilen von 0,5 %, 3,3 % und 7,5 % aufweist, führt zu 6,5 Punkte der Skala der Belagsbildung. Demzufolge ist die Verfärbung und der Belag des Silberbestecks nach der Reinigung mit dem Geschirrspülmittel GM 3 annähernd gleich gering wie mit dem Geschirrspülmittel GM 1, das Benzotriazol umfasst.

**[0033]** Das Geschirrspülmittel GM 4 weist eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Silberschutzmittels auf, das Wismutcitrat, MGDA und PESA mit Massenanteilen von 0,25 %, 10,0 % und 10,0 % umfasst. Nach 30 Spülzyklen des Waschprogramms konnte die Belagsbildung des mithilfe des Geschirrspülmittels GM 4 gereinigten Silberbestecks mit 8 Punkte bewertet werden. Somit wurde bei Verwendung des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels GM 4, das Wismutcitrat, MGDA und PESA umfasst, ein geringerer Belag und eine geringere Verfärbung des behandelten Silberbestecks festgestellt als bei Verwendung des Geschirrspülmittels GM 1, das Benzotriazol aufweist.

**[0034]** Die Belagsbildung des Silberbestecks bei der Behandlung mit dem Geschirrspülmittel GM 5 wurde mit 9 Punkte bewertet. Die hierbei verwendete weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Silberschutzmittels weist Wismutcitrat, MGDA und IDS mit Massenanteilen von 0,25 %, 10,0 % und 10,0 % auf. Demnach ist der Belag und die Verfärbung des Silberbestecks bei der Benutzung des Silberschutzmittels des Geschirrspülmittels GM 5 signifikant geringer als bei der Benutzung des Geschirrspülmittels GM 1, das Benzotriazol aufweist.

**[0035]** Das Geschirrspülmittel GM 6 weist eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Silberschutzmittels auf, das Wismutcitrat, PESA, IDS und PASP mit Massenanteilen von 0,5 %, 5,0 %, 20,0 % und 8,0 % umfasst. Nach 30 Spülzyklen des Waschprogramms konnte die Belagsbildung des mithilfe des Geschirrspülmittels GM 6 gereinigten Silberbestecks mit 9 Punkte bewertet werden. Somit wurde bei Verwendung des Geschirrspülmittels GM 6 bezüglich des Belags und der Verfärbung des Silberbestecks die gleichen Ergebnisse wie bei der Verwendung des Geschirrspülmittels GM 5 erzielt.

Tabelle 1

| Bezeichnung                                      | Klasse/Gruppe                    | Massenanteil (%) |       |       |      |      |      |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|------------------|-------|-------|------|------|------|
|                                                  |                                  | GM 1             | GM 2  | GM 3  | GM 4 | GM 5 | GM 6 |
| Benzotriazol                                     | Silberschutz                     | 0,3              | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Wismutcitrat                                     | Silberschutz                     | 0,0              | 0,5   | 0,5   | 0,25 | 0,25 | 0,5  |
| Methylglycindiessigsäure (MGDA)                  | Komplexbildner                   | 0,0              | 0,0   | 7,5   | 10,0 | 10,0 | 0,0  |
| Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (MA-AA) | Carboxylat                       | 4,45             | 4,45  | 3,3   | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Polyepoxybernsteinsäure (PESA)                   | Carboxylat                       | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 10,0 | 0,0  | 5,0  |
| Iminodisuccinat (IDS)                            | Carboxylat                       | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 10,0 | 20,0 |
| Polyaspartat (PASP)                              | Carboxylat                       | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 8,0  |
| Percarbonat                                      | Bleichmittel auf Sauerstoffbasis | 18,0             | 18,0  | 18,0  | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| TAED                                             | Bleichaktivator                  | 3,5              | 3,5   | 2,0   | 4,0  | 4,0  | 4,0  |
| Natriumcarbonat                                  | Alkaliträger                     | 32,9             | 46,7  | 34,05 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| Trinatriumcitrat                                 | Komplexbildner                   | 20,0             | 14,51 | 18,0  | 10,5 | 10,5 | 10,5 |
| Maleinsäure / Olefin-Copolymer                   | Glasschutz                       | 0,5              | 0,5   | 0,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| HEDP                                             | Phosphonat                       | 4,5              | 4,5   | 1,0   | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Farbe                                            | Farbstoff                        | 0,0              | 0,0   | 0,0   | 0,05 | 0,05 | 0,1  |

(fortgesetzt)

| Bezeichnung                               | Klasse/Gruppe    | Massenanteil (%) |            |            |            |            |            |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                           |                  | GM 1             | GM 2       | GM 3       | GM 4       | GM 5       | GM 6       |
| Alkohol C8-18, ethoxyliert, propoxyliert  | Tensid           | 0,0              | 0,0        | 0,0        | 1,5        | 1,5        | 1,5        |
| Alkohol C12-14, ethoxyliert, propoxyliert | Tensid           | 0,0              | 0,0        | 0,0        | 3,0        | 3,0        | 3,0        |
| Butanol, ethoxyliert, propoxyliert        | Tensid           | 1,5              | 1,5        | 1,5        | 0,0        | 0,0        | 0,0        |
| modifizierter Fettalkoholpolyglykoether   | Tensid           | 0,3              | 0,3        | 0,3        | 0,0        | 0,0        | 0,0        |
| Parfum                                    | Parfum           | 0,04             | 0,04       | 0,05       | 0,0        | 0,0        | 0,0        |
| Enzym                                     | Enzym            | 1,5              | 1,5        | 1,5        | 4,0        | 4,0        | 4,0        |
| mikrokristalline Cellulose                | Sprengmittel     | 0,0              | 0,0        | 0,0        | 2,0        | 2,0        | 2,0        |
| Silikate                                  | Alkaliträger     | 10,0             | 1,0        | 10,0       | 0,0        | 0,0        | 0,0        |
| PEG                                       | Presshilfsmittel | 0,0              | 0,0        | 0,0        | 5,0        | 5,0        | 5,0        |
| Natriumsulfat                             | Füllstoff        | 2,51             | 3,0        | 2,3        | 13,7       | 13,7       | 0,4        |
| <b>Belagsbildung (-)</b>                  |                  | <b>7,0</b>       | <b>1,5</b> | <b>6,5</b> | <b>8,0</b> | <b>9,0</b> | <b>9,0</b> |

### Patentansprüche

1. Silberschutzmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Wismutcitrat, ein abbaubares Carboxylat oder ein Phosphonat, sowie ein Salz der Methylglycindiessigsäure umfasst.

2. Silberschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das abbaubare Carboxylat ein Salz der Polyepoxybernsteinsäure, bevorzugt ein Alkalisalz der Polyepoxybernsteinsäure, insbesondere das Dinatriumsalz der Polyepoxybernsteinsäure, ist.

3. Silberschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das abbaubare Carboxylat ein Salz der Iminodibernsteinsäure, bevorzugt ein Alkalisalz der Iminodibernsteinsäure, insbesondere das Tetranatriumsalz der Iminodibernsteinsäure, ist.

4. Silberschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das abbaubare Carboxylat ein Salz der Polyasparaginsäure ist.

6. Silberschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das abbaubare Carboxylat ein Polymer oder Copolymer der Itaconsäure ist.

7. Silberschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Phosphonat ein Salz der Hydroxyethandiphosphonsäure, ein Salz der Phosphonobutantricarbonsäure, ein Salz der Aminotrimethylenphosphonsäure oder ein Salz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure ist.

8. Silberschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz der Methylglycindiessigsäure ein Alkalisalz der Methylglycindiessigsäure, insbesondere das Trinatriumsalz der Methylglycindiessigsäure ist.

9. Silberschutzmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es anstatt des Salzes der Methylglycindiessigsäure eine Kombination aus einem Salz der Polyepoxybernsteinsäure, bevorzugt einem Alkalisalz der Polyepoxybernsteinsäure, insbesondere dem Dinatriumsalz der Polyepoxybernsteinsäure, sowie einem Alkalisalz der Iminodibernsteinsäure, insbesondere dem Tetranatriumsalz der Iminodibernsteinsäure, umfasst.

10. Waschmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Silberschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 umfasst.

11. Waschmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Massenanteil des Wismutcitrats bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 2,5 %, bevorzugt zwischen 0,25 % und 1 %, insbesondere zwischen 0,4 % und 0,6 %, liegt.

12. Waschmittel nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Massenanteil des abbaubaren Carboxylats bzw. des Phosphonats bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 20 %, bevorzugt zwischen 0,1 % und 10 %, insbesondere zwischen 0,5 % und 5 %, liegt.

13. Waschmittel nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Massenanteil des Salzes der Methylglycindiessigsäure bezogen auf die Gesamtmasse des Waschmittels zwischen 0,01 % und 35 %, bevorzugt zwischen 5 % und 15 %, insbesondere zwischen 7 % und 15 %, liegt.

14. Waschmittel nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Maschinengeschirrspülmittel ist.

15. Verwendung des Waschmittels nach einem der Ansprüche 10 bis 14 in einem Geschirrspüler bei Temperaturen unter 60 °C, bevorzugt unter 55 °C, insbesondere unter 50 °C.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
 EP 18 19 3918

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                   | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)           |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | GB 2 311 535 A (PROCTER & GAMBLE [US])<br>1. Oktober 1997 (1997-10-01)                                                                                                                | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | INV.<br>C11D3/33                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                 | * Seite 26, Zeile 3 - Zeile 12; Beispiel 1c *                                                                                                                                         | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | C11D3/20<br>C11D3/36<br>C11D3/37             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                 | GB 2 297 096 A (PROCTER & GAMBLE [US])<br>24. Juli 1996 (1996-07-24)<br>* Seite 1, Zeile 14 - Seite 2, Zeile 12 *<br>* Seite 16, Zeile 17 - Zeile 25;<br>Ansprüche; Beispiele 1B-1F * | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | C11D7/26<br>C11D7/32<br>C11D7/36<br>C11D3/00 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                 | GB 1 586 067 A (PROCTER & GAMBLE)<br>18. März 1981 (1981-03-18)<br>* Beispiele *                                                                                                      | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | C11D                                         |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                              |
| Recherchenort<br><b>Den Haag</b>                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                       | Abschlußdatum der Recherche<br><b>6. März 2019</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Prüfer<br><b>Grittern, Albert</b>            |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                       | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                              |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 19 3918

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-03-2019

|       |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
|-------|----------------------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| 10    | Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|       | GB 2311535                                         | A | 01-10-1997                    | CA                                | 2250256 A1 | 09-10-1997                    |
|       |                                                    |   |                               | EP                                | 0904340 A2 | 31-03-1999                    |
| 15    |                                                    |   |                               | GB                                | 2311535 A  | 01-10-1997                    |
|       |                                                    |   |                               | WO                                | 9736974 A2 | 09-10-1997                    |
| ----- |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
|       | GB 2297096                                         | A | 24-07-1996                    | CA                                | 2210260 A1 | 25-07-1996                    |
|       |                                                    |   |                               | EP                                | 0804528 A1 | 05-11-1997                    |
| 20    |                                                    |   |                               | GB                                | 2297096 A  | 24-07-1996                    |
|       |                                                    |   |                               | WO                                | 9622348 A1 | 25-07-1996                    |
| ----- |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
|       | GB 1586067                                         | A | 18-03-1981                    | BE                                | 860180 A   | 27-04-1978                    |
|       |                                                    |   |                               | DE                                | 2747602 A1 | 03-05-1978                    |
|       |                                                    |   |                               | FR                                | 2369337 A1 | 26-05-1978                    |
| 25    |                                                    |   |                               | GB                                | 1586067 A  | 18-03-1981                    |
|       |                                                    |   |                               | IT                                | 1143765 B  | 22-10-1986                    |
|       |                                                    |   |                               | NL                                | 7711867 A  | 03-05-1978                    |
| ----- |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 30    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 35    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 40    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 45    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 50    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |
| 55    |                                                    |   |                               |                                   |            |                               |

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



## 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 Patentedokumente

- EP 0872543 A2 [0003]
- WO 1997003177 A1 [0004]
- EP 0906407 B1 [0005]
- US 5062962 A [0011]
- US 5147555 A [0011]
- US 4654159 A [0012]
- WO 2009040544 A1 [0013]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **GEMÄß LI, X. et al.** Effect of Synthesis Process Parameters of PESA on its Scaleinhibiting Performance. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 550-553, 643-647 [0010]