

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 414 197 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.12.1997 Patentblatt 1997/50

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/10**, C11D 3/06,
C11D 3/39, C11D 3/386,
C11D 3/08, C11D 3/20,
C11D 3/37, C11D 1/66

(21) Anmeldenummer: **90115943.4**

(22) Anmeldetag: **20.08.1990**

(54) **Maschinengeschirrspülmittel**

Dishwashing compositions for dishwasher

Composition pour le lavage en machine à laver la vaisselle

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

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al**
Lederer, Keller & Riederer
Patentanwälte
Prinzregentenstrasse 16
80538 München (DE)

(30) Priorität: **22.08.1989 DE 3927714**
29.11.1989 DE 3939494

(56) Entgegenhaltungen:
JP-A- 1 146 998 **US-A- 4 212 761**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.1991 Patentblatt 1991/09

(73) Patentinhaber: **Joh. A. Benckiser GmbH**
D-67059 Ludwigshafen (DE)

- **DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; DATABASE WPIL, accession no. 89-210121, Woche 29; & JP - A - 1146998 (MATSUSHITA ELEC IND KK) 08.06.1989**
- **DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; DATABASE WPIL, accession no. 83-28457, Woche 12; & JP - A - 58023899 (DAIICHI KOGYO SEIYAKU) 12.02.1983**
- **CHEMICAL ABSTRACTS Band 108, Nr. 20, 16. Mai 1988, Seite 126, Zusammenfassung**
- **Nr. 169704s, Columbus, Ohio, US; & SU - A - 1346668 (V.A. BANOV et al.) 23.10. 1987**

(72) Erfinder:

- **Wäschenbach, Guido, Dr. Dipl.-Chem. D-6800 Mannheim 81 (DE)**
- **Hertling, Ludwig D-6843 Biblis (DE)**
- **Ussat, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem. D-6703 Limburgerhof (DE)**

EP 0 414 197 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 Rezeptur 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 Detergenssalzes wie z.B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Mischungen davon, Di- und Trinatriumorthophosphat, Natriummetasilikat, Natriumsesquiosilikat, 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.

Die JP-A 1 146 998 in Form ihrer Derwent-Zusammenfassung 89 210 121 offenbart Geschirrspülmittel, die notwendigerweise 10 bis 30 Gew.-% eines Hydroxycarbonsäuresalzes und/oder eines Amminopolycarboxylats enthalten. 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,
- d) in 1 %iger wäßriger Lösung einen mild-alkalischen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweist,
- e) ein Sauerstoffbleichmittel enthält und
- f) bis 5 Gew.-% eines schwach schäumenden, vorzugsweise nicht ionischen Tensides enthält,

mit der Maßgabe, daß Maschinengeschirrspülmittel, die ein Hydroxycarbonsäuresalz und/oder ein Amminopolycarboxylat enthalten, ausgeschlossen sind.

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 Natriumtriphosphat.

5 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 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/) 10 eingesetzt werden können. Das als Phosphatersatzstoff dienende Polymer kann in einer Menge von 0 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 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.

15 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 jedoch herausgestellt, daß eine geringe Menge an Disilikaten oder Schichtsilikaten als Korrosionsinhibitoren vorteilhaft sein kann. 20 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 den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bereits in sehr geringen Mengen wirksam sind.

25 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 hohen Waschttemperaturen, Lipasen für bestimmte Anschmutzungen vorteilhaft sein.

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

30 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 werden Sauerstoffbleichmittel eingesetzt, wie beispielsweise Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborattetrahydrat, Kaliummonopersulfat, Magnesium-Monoperoxyphthalat 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.

35 Speziell bei tiefen Temperaturen kann zur Optimierung der Bleichleistung ein Bleichaktivator, wie z.B.

TAED (Tetraacetylenethyldiamin),
TAGU (Tetraacetylglycoluril),
GPA (Glucosepentaacetat) und andere

40 in die Formulierung eingebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können geringe Mengen eines Tensids, vorzugsweise eines nicht-ionischen Tensids enthalten und zwar 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 schwach schäumende nichtionische Tenside mit guter biologischer Abbaubarkeit eingesetzt. Dabei handelt es sich z.B. um Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und höheren Alkylenoxiden an native bzw. synthetische Fettalkohole oder Oxoalkohole. Ebenfalls gut geeignet sind entsprechende Addukte die endgruppenverschlossen sind.

50 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).

55 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

EP 0 414 197 B1

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 Verdünnungsstoff. 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 metasilikatnaltigen 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.

Beispiel 1

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

Natriumtripolyphosphat	24,0 Gew.-%
------------------------	-------------

EP 0 414 197 B1

(fortgesetzt)

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.-%

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

Beispiel 2

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

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.-%

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

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.-%

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

Vergleichsversuche

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.-%

EP 0 414 197 B1

(fortgesetzt)

Tensid (Dehypon® LT104)	1,0 Gew.-%.
-------------------------	-------------

5 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 %.

10 Die Ergebnisse der Vergleichsversuche sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengeraßt.

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.

15 Tabelle I

Anschmutzung	Vergleich Rez. I		Vergleich Rez. II	Beisp. 1		Beisp. 2		Beisp. 1 jedoch ohne Enzyme
	4°d	20°d	20°d	4°d	20°d	4°d	20°d	
20 Wasserhärte								
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
25 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
30 Gesamt	4,6	4,5	4,6	4,8	4,6	4,6	4,3	4,3

Patentansprüche

35 1. Maschinengeschirrspülmittel, welches

- a) mindestens 25 Gew.-% einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält;
- b) frei ist von Metasilikaten
- c) frei ist von Chlorbleichmitteln
- 40 d) in 1%iger wäßriger Lösung einen mild-alkalischen pH-Wert von weniger als 10,5 aufweist,
- e) ein Sauerstoffbleichmittel enthält und
- f) bis 5 Gew.-% eines schwachschäumenden, vorzugsweise nichtionischen Tensides enthält,

mit der Maßgabe, daß Maschinengeschirrspülmittel, die ein Hydroxycarbonsäuresalz und/oder ein Aminopolycarboxylat enthalten, ausgeschlossen sind.

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

50 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.

55 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 -

EP 0 414 197 B1

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.

- 5 **6.** Maschinengeschirrspülmittel gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Phosphaten ist.
- 10 **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.
- 15 **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.
- 20 **10.** Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Protease und/oder eine Amylase und/oder eine Lipase enthält.
- 11.** Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 3 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 10 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat oder Natriumpercarbonat enthält.
- 25 **12.** Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 - 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 1 Gew.-% eines nichtionischen Tensids enthält.
- 13.** Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Zusatz von Fettsäuren (C₁₂-C₁₈) und/oder Weißölen in einer Menge bis 3 Gew.-% als Anticaking-Mittel enthält.
- 30 **14.** Maschinengeschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 - 35 Gew.-% Natriumsulfat enthält.
- 35 **15.** 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 - 1 Gew.-%	Amylase
0,2 - 2 Gew.-%	Nichtionisches Tensid

45 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.

- 50 **16.** 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,

EP 0 414 197 B1

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.

17. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus

5

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

10

15

und einen pH-Wert (in 1 %iger Lösung) von 10,2 - 10,4 aufweist.

18. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es besteht aus

20

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
2 - 4 Gew.-%	Phosphonsäure

25

30

und einen pH-Wert von 9,9 - 10,2 aufweist.

Claims

35

1. A machine dish-washing detergent composition which

40

- a) contains at least 25% by weight of a combination of sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate,
- b) is free from metasilicates,
- c) is free from chlorine bleaching agents,
- d) has a slightly alkaline pH value of less than 10.5 in 1% aqueous solution,
- e) contains an oxygen bleaching agent and
- f) contains up to 5% by weight of a low-foaming tenside, preferably a low-foaming non-ionic tenside,

45

with the proviso that machine dish-washing detergent compositions containing a hydroxycarboxylic acid salt and/or an aminopolycarboxylate are excluded.

2. A dish-washer detergent composition according to claim 1, characterized in that it contains at least 30% by weight of a combination of sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate.

50

3. A dish-washer detergent composition according to claim 1 or 2, characterized in that in the combination of sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate the ratio of sodium carbonate to sodium hydrogen carbonate is from 4:1 to 1:1, preferably from 3:1 to 1:1.

55

4. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it has a pH value of 9.0 to 10.5, preferably of 9.9 to 10.4, and contains 20 to 80% by weight of sodium carbonate and 5 to 50% by weight of sodium hydrogen carbonate.

5. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains 20 to 60% by weight of sodium carbonate and 10 to 20% by weight of sodium hydrogen carbonate, the sum of

EP 0 414 197 B1

sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate being 30 to 70% by weight, and that it contains 10 to 40% by weight, preferably 20 to 35% by weight of phosphate, preferably sodium tripolyphosphate.

- 5 6. A dish-washer detergent composition according to any of claims 1 to 4, characterized in that it is free from phosphates.
- 10 7. A dish-washer detergent composition according to claim 6, characterized in that it contains 25 to 60% by weight of sodium carbonate and 10 to 35% by weight of sodium hydrogen carbonate, the sum of sodium carbonate and sodium hydrogen carbonate being 35 to 75% by weight, and that it contains 3 to 10% by weight of a phosphate-free polymeric builder.
- 15 8. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains up to 15% by weight, in particular 5 to 10% by weight, of disilicate.
- 20 9. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains one or several enzymes.
10. A dish-washer detergent composition according to claim 9, characterized in that it contains a protease and/or an amylase and/or a lipase.
- 25 11. A dish-washer detergent composition according to claim 1, characterized in that it contains 3 to 15% by weight, preferably 3 to 10% by weight, of sodium perborate monohydrate or sodium percarbonate.
12. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains 0 to 5% by weight, preferably 0 to 1% by weight, of a non-ionic tenside.
- 30 13. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains an addition of fatty acids (C₁₂-C₁₈) and/or white mineral oils in an amount of up to 3% by weight as anticaking agent.
14. A dish-washer detergent composition according to any of the preceding claims, characterized in that it contains 0 to 35% by weight of sodium sulphate.
15. A dish-washer detergent composition according to claim 5, characterized in that it consists of

35

20 to 35%	by weight of sodium tripolyphosphate
35 to 55%	by weight of sodium carbonate
10 to 20%	by weight of sodium hydrogen carbonate
5 to 8%	by weight of sodium perborate monohydrate
0.4 to 1%	by weight of protease
0.4 to 1%	by weight of amylase
0.2 to 2%	by weight of non-ionic tenside

40

45 whereby part of the amount of sodium carbonate/sodium hydrogen carbonate may be replaced by 0 to 20% by weight of sodium sulphate and has a pH value (in 1% solution) of 10.2 to 10.4.

16. A dish-washer detergent composition according to claim 6, characterized in that it consists of

50

35 to 55%	by weight of sodium carbonate
20 to 35%	by weight of sodium hydrogen carbonate
5 to 8%	by weight of sodium perborate monohydrate
0.4 to 1%	by weight of protease
0.4 to 1%	by weight of amylase
0.2 to 2%	by weight of non-ionic tenside
3 to 10%	by weight of acrylic acid/maleic acid copolymer
0 to 4%	by weight of phosphonic acid

55

EP 0 414 197 B1

whereby part of the amount of sodium carbonate/sodium hydrogen carbonate may be replaced by 0 to 35% by weight of sodium sulphate, and has a pH value (in 1% solution) of 10.2 to 10.4.

5 17. A dish-washer detergent composition according to claim 5, characterized in that it consists of

22 to 26%	by weight of sodium tripolyphosphate
47 to 52%	by weight of sodium carbonate
16 to 20%	by weight of sodium hydrogen carbonate
6 to 8%	by weight of sodium perborate monohydrate
0.4 to 0.6%	by weight of protease
0.4 to 0.6%	by weight of amylase
0.5 to 2%	by weight of non-ionic tenside

10

15

and has a pH value (in 1% solution) of 10.2 to 10.4.

18. A dish-washer detergent composition according to claim 6 characterized in that it consists of

20

25

47 to 52%	by weight of sodium carbonate
32 to 36%	by weight of sodium hydrogen carbonate
6 to 8%	by weight of sodium perborate monohydrate
0.4 to 0.6%	by weight of protease
0.4 to 0.6%	by weight of amylase
0.5 to 2%	by weight of non-ionic tenside
3 to 7%	by weight of acrylic acid/maleic acid copolymer
2 to 4%	by weight of phosphonic acid

30

and has a pH value of 9.9 to 10.2.

Revendications

35

1. Produit de rinçage pour lave-vaisselle, qui

- a) contient au moins 25 % en poids d'une combinaison de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium,
- b) est exempt de métasilicates,
- c) est exempt d'agents de blanchiment au chlore,
- d) présente en solution aqueuse à 1 % un pH moyennement alcalin inférieur à 10,5,
- e) contient un agent de blanchiment oxygéné, et
- f) contient jusqu'à 5 % en poids d'un tensioactif peu moussant, de préférence non ionique,

45

à la condition d'exclure les produits de rinçage pour lave-vaisselle qui contiennent un sel d'un acide hydroxy-carboxylique et/ou un aminopolycarboxylate.

2. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins 30 % en poids d'une combinaison de carbonate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium.

50

3. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la combinaison du carbonate de sodium et de l'hydrogénocarbonate de sodium, le rapport du carbonate de sodium à l'hydrogénocarbonate de sodium est de 4:1 à 1:1, de préférence de 3:1 à 1:1.

55

4. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un pH de 9,0 à 10,5, de préférence de 9,9 à 10,4, et contient de 20 à 80 % en poids de carbonate de sodium et de 5 à 50 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium.

EP 0 414 197 B1

- 5 5. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient de 20 à 60 % en poids de carbonate de sodium et de 10 à 20 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium, la somme du carbonate de sodium et de l'hydrogénocarbonate de sodium faisant 30 à 70 % en poids, et qu'il contient de 10 à 40 % en poids et de préférence de 20 à 35 % en poids d'un phosphate, de préférence le tripolyphosphate de sodium.
- 10 6. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est exempt de phosphates.
- 10 7. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient de 25 à 60 % en poids de carbonate de sodium et de 10 à 35 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium, la somme du carbonate de sodium et de l'hydrogénocarbonate de sodium faisant 35 à 75 % en poids, et en ce qu'il contient de 3 à 10 % en poids d'un adjuvant polymère exempt de phosphates.
- 15 8. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 15 % en poids et en particulier de 5 à 10 % en poids d'un disilicate.
- 20 9. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient une ou plusieurs enzymes.
- 20 10. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient une protéase et/ou une amylase et/ou une lipase.
- 25 11. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 3 à 15 % en poids et de préférence de 3 à 10 % en poids de perborate de sodium monohydraté ou de percarbonate de sodium.
- 25 12. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient de 0 à 5 % en poids et de préférence de 0 à 1 % en poids d'un tensioactif non ionique.
- 30 13. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient aussi des acides gras (C₁₂-C₁₈) et/ou des huiles blanches en une quantité allant jusqu'à 3 % en poids, en tant qu'agent anti-agglutination.
- 35 14. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient de 0 à 35 % en poids de sulfate de sodium.
- 40 15. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué de 20 à 35 % en poids de tripolyphosphate de sodium, de 35 à 55 % en poids de carbonate de sodium, de 10 à 20 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium, de 5 à 8 % en poids de perborate de sodium monohydraté, de 0,4 à 1 % en poids de protéase, de 0,4 à 1 % en poids d'amylase, de 0,2 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique,
- 45 où une partie de la quantité de carbonate de sodium/hydrocarbonate de sodium peut être remplacée par 0 à 20 % en poids de sulfate de sodium, et présente en solution à 1 % un pH de 10,2 à 10,4.
- 50 16. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est constitué de 35 à 55 % en poids de carbonate de sodium, de 20 à 35 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium, de 5 à 8 % en poids de perborate de sodium monohydraté, de 0,4 à 1 % en poids de protéase, de 0,4 à 1 % en poids d'amylase, de 0,2 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique,
- 55

EP 0 414 197 B1

de 3 à 10 % en poids d'un copolymère acide acrylique/acide maléique,
de 3 à 4 % en poids d'acide phosphonique

5 où une partie de la quantité de carbonate de sodium/hydrocarbonate de sodium peut être remplacée par
0 à 35 % en poids de sulfate de sodium,
et présente en solution à 1 % un pH de 10,2 à 10,4.

17. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué

10 de 22 à 26 % en poids de tripolyphosphate de sodium,
de 47 à 52 % en poids de carbonate de sodium,
de 16 à 20 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium,
de 6 à 8 % en poids de perborate de sodium monohydraté,
15 de 0,4 à 0,6 % en poids de protéase,
de 0,4 à 0,6 % en poids d'amylase,
de 0,5 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique,

et présente en solution à 1 % un pH de 10,2 à 10,4.

20 18. Produit de rinçage pour lave-vaisselle selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est constitué

de 47 à 52 % en poids de carbonate de sodium,
de 32 à 36 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium,
de 6 à 8 % en poids de perborate de sodium monohydraté,
25 de 0,4 à 0,6 % en poids de protéase,
de 0,4 à 0,6 % en poids d'amylase,
de 0,5 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique,
de 3 à 7 % en poids d'un copolymère acide acrylique/acide maléique,
30 de 2 à 4 % en poids d'acide phosphonique,

et présente un pH de 9,9 à 10,2.

35

40

45

50

55