

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 662 117 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(21) Anmeldenummer: **93920745.2**

(22) Anmeldetag: **16.09.1993**

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/10**, C11D 17/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/02510

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/07981 (14.04.1994 Gazette 1994/09)

(54) **SCHWACHALKALISCHE GESCHIRREINIGUNGSMITTEL**

WEAKLY ALKALINE WASHING-UP AGENT

DETERGENT FAIBLEMENT ALCALIN POUR LAVE-VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **25.09.1992 DE 4232170**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.07.1995 Patentblatt 1995/28

(73) Patentinhaber:

**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **BURG, Birgit**
D-46519 Alpen (DE)
- **HÄRER, Jürgen**
D-40597 Düsseldorf (DE)
- **JESCHKE, Peter**
D-41468 Neuss (DE)
- **BUCHMEIER, Willi**
D-40822 Mettmann (DE)

• **BLUM, Helmut**

D-40595 Düsseldorf (DE)

• **NITSCH, Christian**

D-40591 Düsseldorf (DE)

• **VÖLKEL, Heinz-Jürgen**

D-40724 Hilden (DE)

• **SPECKMANN, Horst-Dieter**

D-40764 Langenfeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 414 197

EP-A- 0 530 635

WO-A-92/09680

WO-A-93/00419

WO-A-93/18129

WO-A-94/05762

DE-A- 4 110 510

DE-A- 4 112 075

DE-A- 4 205 071

FR-A- 1 544 393

JP-A- 1 146 998

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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).

EP 0 662 117 B1

Beschreibung

[0001] Schwachalkalische Mittel für das maschinelle Geschirreinigen sind an sich bekannt. Sie enthalten im wesentlichen Peroxyverbindungen als Bleichmittel, Enzyme als Reinigungsverstärker, Pentaalkalitrifosphate und Alkalisilikate als Gerüstsubstanzen, nichtionische Tenside und Alkalicarbonat als Puffersubstanz. Ihr pH-Wert liegt bei der Anwendung unter 11, kann aber auch bei 7 liegen (vgl. FR 1 544 393, US 4 162 289, EP 135 226, EP 135 227). Man ist also bisher von im Prinzip alkalisch reagierenden Verbindungen ausgegangen und hat durch geeignete Kombinationen und Zusätze den pH-Wert von bis dahin üblicherweise mehr als 11 entsprechend gesenkt.

[0002] Es wurde nun gefunden, daß man zu ebenfalls hochwirksamen Mitteln für das maschinelle Geschirreinigen kommt, wenn man sich der Problemlösung von der Seite eines neutralen pH-Wertes her nähert. Auf diese Weise läßt sich Pentaalkalitrifosphat völlig ersetzen, und auch der Gehalt an bisher üblichen Phosphatsubstituten wie nativen und synthetischen Polymeren (vgl. DE 41 02 743, DE 41 12 075, DE 41 10 510, DE 41 37 470, DE 42 05 071) kann stark reduziert oder völlig eliminiert werden.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ein schwachalkalisches phosphatfreies Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es polymerfrei ist und mehr als 30 bis 60 Gew.-% Natriumcitrat, 5 bis 50 Gew.-% Alkalihydrogencarbonat enthält und in 1 Gew.-%iger Lösung einen pH-Wert von 8 bis kleiner 10 aufweist.

[0004] Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden.

[0005] Der Gehalt an Trinatriumcitratdihydrat beträgt mehr als 30 bis 60, vorzugsweise mehr als 30 bis 50 Gew.-%; er kann mehr als teilweise, d.h. bis zu 50 Gew.-% durch in der Natur vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Glucosesäure ersetzt werden.

[0006] Das Alkalihydrogencarbonat ist vorzugsweise Natriumbicarbonat. Das Natriumbicarbonat soll vorzugsweise in grober kompakter Form mit einer Korngröße in der Hauptfraktion zwischen 0,4 bis 1,0 mm eingesetzt werden. Sein Anteil am Mittel beträgt 5 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-%.

[0007] Als Bleichmittel sind seit einiger Zeit vorzugsweise Aktivsauerstoffträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für Haushalt-Geschirrspülmaschinen (HGSM). Dazu gehören in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat sowie Natriumpercarbonat. Wegen der Schüttgewichtssteigerung wird kompaktiertes Natriumperboratmonohydrat bevorzugt. Aber auch der Einsatz von beispielsweise mit Borverbindungen stabilisiertem Natriumpercarbonat (deutsche Offenlegungsschrift 33-21 082) hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen bevorzugt TAED (Tetraacetylenylendiamin), PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten zweckdienlich sein. Der Anteil an Bleichmittel im gesamten Mittel beträgt 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, der des Bleichaktivators 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%.

[0008] Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste können Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP^(R) 140 der Firma Henkel; Optimase^(R) -M-440, Optimase^(R) -M-330, Opticlean^(R) -M-375, Opticlean^(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal^(R) CX 450.000, Maxapem^(R) der Firma Ibis, Savinase^(R) 4,0 T 6,0 T 8,0 T der Firma Novo oder Experase^(R) 1 der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl^(R) 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT^(R) der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl^(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis, Lipasen wie Lipolase^(R) 30 T der Firma Novo, Cellulasen wie Celluzym^(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Mengen im gesamten Mittel liegen jeweils bei 0,2 bis 4, vorzugsweise bei 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

[0009] Man kann den erfindungsgemäßen Mitteln auch noch Alkalicarbonat als Alkaliträger zusetzen. Wenn die Reiniger kennzeichnungsfrei bleiben sollen, muß man sich dabei aber an die EG-Zubereitungsrichtlinien für Wasch- und Reinigungsmittel halten. Die einsetzbare Menge liegt bei 0 bis etwa 20, vorzugsweise bei 7 bis 12 Gew.-%. Setzt man natürlich vorkommendes Na₂CO₃·xNaHCO₃ (Trona/Firma Solvay) ein, so muß man die Einsatzmenge gegebenenfalls verdoppeln. Zur Korrosionsinhibierung des Spülguts, insbesondere Aluminium, Aufglasurdekors und Gläsern, kann zweckmäßigerweise Natriumdisilikat (Na₂O : SiO₂ = 1 : 2) zugesetzt werden. Die Mengen brauchen nur gering zu sein und liegen bei 0 bis 10, vorzugsweise bei 0 bis 4 Gew.-%.

[0010] Werden deutlich höhere Gehalte an Soda oder Disilikat wie etwa 10 bzw. 5 Gew.-% eingesetzt, steigt der pH-Wert der 1 %igen Reinigerformulierung über den angestrebten schwach alkalischen Bereich von 9,0 bis 9,5. In diesem Fall kann eine Substitution von Natriumhydrogencarbonat gegen Citronensäure in Mengen von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 8 Gew.-% erfolgen.

[0011] Ein Zusatz von nativen oder synthetischen Polymeren ist nicht erforderlich.

[0012] Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch nichtionische Tenside zugesetzt wer-

den, die der besseren Ablösung fettthaltiger Speisereste, als Netzmittel und als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge beträgt dann 0 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z.B. C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₀-Alkylpolyglucoside und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4, diese dann zusammen mit 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Reinigungsmittel, an Entschäumungsmitteln wie z.B. Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkoholen, Bisstearylsäurediamid, hydrophobierter Kieselsäure und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Entschäumer. C₈-C₁₀-Alkylpolyglucosid mit einem Polymerisierungsgrad von 1 - 4 kann eingesetzt werden. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht.

[0013] Schließlich kann man den Mitteln noch sonstige hierfür übliche Bestandteile zusetzen wie beispielsweise Farb- und Duftstoffe.

[0014] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel können gegebenenfalls die Natriumsalze von homo- bzw. copolymeren (Meth-)acrylsäuren (als Polymer) mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in einem beliebigen Mischer, beispielsweise in einem Pflugscharmischer vorgelegt und anschließend unter Zugabe von Flüssigkeiten wie Wasser, einem nichtionischen Tensid oder flüssigem Poly(meth)acrylat agglomerierend granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung eingestellt, es unter Bewegung in einem Warmluftstrom getrocknet, Fein- und Grobanteile abgesiebt und anschließend mit einem Bleichmittel sowie gegebenenfalls einem Bleichaktivator, einem Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden, Trinatriumcitratdihydrat und/oder Farbstoffen vermischt werden.

[0015] Das Trinatriumcitratdihydrat kann auch bereits in der ersten Granulationsstufe zugesetzt werden.

[0016] Da der Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Trocknung so durchgeführt werden, daß der Bicarbonat-Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren ist der Zerfall des Natriumbicarbonats bei der späteren Anwendung im Reinigungsverfahren in der Geschirrspülmaschine durchaus erwünscht, denn hierdurch wird die Alkalität der Flotte und somit deren Reinigungsleistung gesteigert. Die in situ-Bildung von Natriumcarbonat (augenreizend und hautreizend) aus Natriumhydrogencarbonat (nicht reizend) entschärft Gefahren für den Verbraucher, z.B. bei nicht bestimmungsgemäßer Benutzung durch Kinder.

[0017] Für Rahmenrezepturen so gut wie aller möglichen Bestandteile der erfindungsgemäß hergestellten granularen Reinigungsmittel kommen etwa folgende Bereiche, die sich auf den Aktivsubstanzgehalt in Gewichtsprozent beziehen und sich alle zusammen auf 100 Gew.-% ergänzen, in Betracht:

mehr als 30 - 60,	vorzugsweise mehr als 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren
0 - 15,	vorzugsweise 0 bis 8 Gew.-% Citronensäure
0 - 20,	vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-% Soda bzw. 0 - 40 vorzugsweise 14 bis 24 Gew.-% Trona
0 - 10,	vorzugsweise 0 bis 4 Gew.-% Natriumsilikat
5 - 50,	vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
0 - 15,	vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat
0 - 20,	vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbonat anwesend sein muß,
1 - 8,	vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% TAED
0 - 4,	vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% Niotensid

(fortgesetzt)

< 4,	vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Amylase
< 4,	vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Protease
< 4,	vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Lipase
< 4,	vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Cellulase.

[0018] Die guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen schwachalkalischen Mittel wurden im Verhältnis zu bekannten pentanatriumtriphosphathaltigen Mittel am Vergleich der Belagsinhibierung geprüft.

[0019] Das erhöhte Calciumbindevermögen von Citrat bei pH-Werten von 7 bis > 10 wurde mit Hilfe des Hampshire-Tests (Tenside, Surf. Deterg. 24 (1987), 213 - 216) demonstriert, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur und vom pH-Wert. Überraschend war, daß das Calciumbindevermögen von Pentanatriumtriphosphat unter diesen niederalkalischen Bedingungen bedeutend geringer ist als das des Citrats bei gleichem pH-Wert. Der Vorteil von Pentanatriumtriphosphat liegt also vor allem bei höheren pH-Werten (ab pH 10, bei 1%igen Lösungen), wie sie auch in den klassischen Reinigern realisiert sind.

1. Calciumbindevermögen von Trinatriumcitratdihydrat (ausgedrückt in mg Calciumcarbonat je g Citronensäure) und von Pentanatriumtriphosphat (ausgedrückt in mg Calciumcarbonat je g Triphosphorsäure) in Abhängigkeit von der Spültemperatur bei den pH-Werten 10, 9,5 und 9,0.

Die Tabelle 1 zeigt, daß das Calciumbindevermögen von Citrat sowohl deutlich von der Temperatur als auch vom pH-Wert abhängig ist. Unter den anwendungstechnischen Parametern von 50°C bis 65°C und pH-Werten von 9 bis 10 verbessert sich das Calciumbindevermögen mit sinkendem pH-Wert sowie mit sinkender Temperatur. Für das Pentanatriumtriphosphat ist hingegen nahezu keine pH-Abhängigkeit (Tabelle 2) vorhanden. Das heißt für den Vergleich zum Pentanatriumtriphosphat, daß z.B. bei pH 9,5 und 50°C das Calciumbindevermögen von Citrat deutlich höher liegt.

pH-Wert	Temperatur [°C]				
	50	55	60	65	70
9,0	480	470	390	370	310
9,5	370	250	250	240	180
10,0	240	180	180	170	150
Calciumbindevermögen in mg CaCO ₃ /g Komplexbildner (Säureform)					

Tabelle 1: Calciumkomplexierkapazität von Natriumcitrat

pH-Wert	Temperatur [°C]						Calciumbindungsvermögen in mg CaCO ₃ /g Komplexbildner (Säureform)
	50	55	60	65	70		
9,0	310	290	260	260	230		
9,5	320	290	270	260	230		
10,0	320	300	280	230	230		

Tabelle 2: Calciumkomplexierkapazität von Pentanatriumtriphosphat

2. Vergleich unter Praxisbedingungen in der Spülmaschine bezüglich der Belagsbildung unter Hartwasserbedingungen.

In einer Geschirrspülmaschine Miele G 590 (6,2 l Wasser mit 16° dH, Betriebstemperatur 65°C) wurde unter Einsatz der angegebenen Reinigerdosierung unter Zusatz von 50 g einer pumpbaren Anschmutzung die Belagsbildung der Reiniger gemäß Tabelle 4 nach Durchführung von 10 Spülgängen getestet. Auf einer Skala von 1 (= kein Belag) bis 10 (= sehr starker Belag) erreichten die erfindungsgemäßen Rezepturen die in der nachfolgenden Tabelle 5 angegebenen Werte für die Belagsbildung in der Maschine (Wert A) bzw. die Belagsbildung auf dem Spülgut (Porzellan / Glas / Besteck; Wert B). Der Vergleich der niederalkalischen Rezepturen (pH-Wert ca. 9,5) gegenüber der hochalkalischen, phosphathaltigen Rezeptur V zeigte, daß die Belagsinhibierung erfindungsgemäß gleich gut bis deutlich besser ist als bei dem klassischen Reiniger.

Rezeptur	Soda	NaHCO ₃	TNC * x2H ₂ O	Polyarylat (Sokalan CP5)	Sonstiges: Perborat, TAED, Niotensid, Enzyme, Parfüm- öl, NaSO ₄ , H ₂ O
5	10 %	24 %	50 %	-	16 %
6	10 %	34 %	40 %	-	16 %

V Phosphat- und metasilikalthaltiger Reiniger mit 28 % Tripolyphosphat

* TNC = Trinatriumcitrat

Tabelle 4: Zusammensetzungen der geprüften Reiniger-Rezepturen in Gew.-%

Rezeptur	Dosierung [g]	Belag A	Belag B
5	20	1,5	2,0
6	20	3,0	2,0
V	30	6,5	6,0

**Tabelle 5: Benotung der Belagsbildung in der Spülmaschine
unter Hartwasserbedingungen**

3) Die Tabelle 3 zeigt den Vergleich des Calciumbindevermögens einiger natürlicher Carbonsäuren, bestimmt nach dem Hampshire-Test. Hierbei fällt die Citronensäure mit drei funktionellen Carboxylgruppen mit dem höchsten Calciumbindevermögen auf. Die pH-Abhängigkeit ist bei allen Carbonsäuren ähnlich, und mit sinkendem pH-Wert wird das größte Bindevermögen gefunden. Ebenso steigt das Calciumbindevermögen in analoger Weise mit der Anzahl der Carboxylgruppen. In der Tabelle bedeuten:

Hydroxy <u>monoc</u> arbonsäuren:	
- Lactobionsäure-Kaliumsalz (Solvay) =	A
- L-Ascorbinsäure-Natriumsalz (Fluka) =	B
- D-Gluconsäure-Natriumsalz (Magazin, Henkel) =	C
Hydroxy <u>dic</u> arbonsäuren:	
- D-Gluconsäure-Kaliumsalz (Aldrich) =	D
- Weinsäuredinatriumsalz-dihydrat (Merck) =	E
Hydroxy <u>tri</u> carbonsäure:	
- Trinatriumcitrat-dihydrat (Magazin, Henkel) =	F
Dicarbonsäuregemisch, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$, $n = 2,3,4$:	
- SOKALAN ^(R) DCS (BASF) =	G
Zu beachten: Bei Weinsäure und Citrat wurde die Einwaage auf Summenformel <u>ohne</u> Kristallwasser bezogen!	

pH-Wert	Natürliche Carbonsäuren / Typen						
	A	B	C	D	E	F	F'
9,0	203	168	196	589	687	937	480
9,5	127	118	121	323	343	625	370
10,0	100	95	95	155	143	478	240
	Calciumbindevermögen in mg CaCO ₃ /g Komplexbildner (Säureform)						

Tabelle 3: Vergleich der Calciumkomplexierkapazität von verschiedenen natürlich vorkommenden Carbonsäuren bei 20°C und als Beispiel an F' bei 50°C

Patentansprüche

1. Schwachalkalisches phosphatfreies Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an Natriumcitrat, Alkalihydrogencarbonat, Bleichmittel, Bleichaktivator und Enzymen, dadurch gekennzeichnet, daß es polymerfrei ist und mehr als 30 bis 60 Gew.-% Natriumcitrat, 5 bis 50 Gew.-% Alkalihydrogencarbonat enthält und in 1 Gew.-%iger Lösung einen pH-Wert von 8 bis kleiner 10 aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumcitrat wasserfreies Trinatriumcitrat oder Trinatriumcitratdihydrat ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumcitrat zu 0 bis zu 80, vorzugsweise zu 0 bis zu 50 Gew.-%, durch in der Natur vorkommende Hydroxycarbonsäuren ersetzt wird.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalihydrogencarbonat Natriumbicarbonat ist.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel Natriumperboratmono-, -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat ist.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator Tetraacetylenhydylendiamin oder 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin ist.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Alkalicarbonat und/oder Alkalidisilikat enthält.
8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich freie Citronensäure enthält.
9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich nichtionische Tenside enthält.
10. Mittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa

15

20	mehr als 30 - 60,	vorzugsweise mehr als 30 - 50 Gew.-% Natriumcitrat bzw. Alkalisalze von Hydroxy(poly)carbon-säuren,
	0 - 15,	vorzugsweise 0 - 8 Gew.-% Citronensäure,
	0 - 20,	vorzugsweise 7 - 12 Gew.-% Natriumcarbonat bzw. 0 - 40, vorzugsweise 14 - 24 Gew.-% Trona,
	0 - 10,	vorzugsweise 0 - 4 Gew.-% Natriumdisilikat,
25	5 - 50,	vorzugsweise 25 - 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat,
	2 - 15,	vorzugsweise 5 - 10 Gew.-% Natriumperborat,
	0 - 20,	vorzugsweise 5 - 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Natriumperborat oder Natri-umpercarbonat anwesend sein muß,
30	1 - 8,	vorzugsweise 2 - 6 Gew.-% Tetraacetylenhydylendiamin
	1 - 8,	vorzugsweise 2 - 6 Gew.-% 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin
	0 - 4,	vorzugsweise 1 - 2 Gew.-% Niotensid
35	< 4,	vorzugsweise 0,5 - 1,5 Gew.-% Amylase
	< 4,	vorzugsweise 0,5 - 1,5 Gew.-% Protease
	< 4,	vorzugsweise 0,5 - 1,5 Gew.-% Lipase
40	< 4,	vorzugsweise 0,5 - 1,5 Gew.-% Cellulase,

wobei alle Bestandteile zusammen 100 Gew.-% ergeben, enthält.

Claims

45

1. A mildly alkaline, phosphate-free machine dishwashing detergent containing sodium citrate, alkali metal hydrogen carbonate, bleaching agent, bleach activator and enzymes, characterized in that it is polymer-free and contains more than 30 to 60% by weight of sodium citrate and 5 to 50% by weight of alkali metal hydrogen carbonate and, in the form of a 1% by weight aqueous solution, has a pH value of 8 to < 10.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the sodium citrate is anhydrous trisodium citrate or triso-dium citrate dihydrate.
3. A detergent as claimed in claims 1 and 2, characterized in that 0 to 80% by weight and preferably 0 to 50% by weight of the sodium citrate is replaced by naturally occurring hydroxycarboxylic acids.
4. A detergent as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the alkali metal hydrogen carbonate is sodium bicar-bonate.

50

55

5. A detergent as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the bleaching agent is sodium perborate monohydrate or tetrahydrate or sodium percarbonate.
6. A detergent as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the bleach activator is tetraacetyl ethylenediamine or 1,5-diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine.
7. A detergent as claimed in claims 1 to 6, characterized in that it additionally contains alkali metal carbonate and/or alkali metal disilicate.
8. A detergent as claimed in claims 1 to 7, characterized in that it additionally contains free citric acid.
9. A detergent as claimed in claims 1 to 8, characterized in that it additionally contains nonionic surfactants.
10. A detergent as claimed in claims 1 to 9, characterized in that it contains approximately more than 30 to 60% by weight, preferably more than 30 to 50% by weight of sodium citrate or alkali metal salts of hydroxy(poly)carboxylic acids,
0 to 15 and preferably 0 to 8% by weight of citric acid,
0 to 20 and preferably 7 to 12% by weight of sodium bicarbonate or 0 to 40 and preferably 14 to 24% by weight of Trona,
0 to 10 and preferably 0 to 4% by weight of sodium disilicate,
5 to 50 and preferably 25 to 40% by weight of sodium hydrogen carbonate,
2 to 15 and preferably 5 to 10% by weight of sodium perborate,
0 to 20 and preferably 5 to 10% by weight of sodium percarbonate, either perborate or percarbonate having to be present,
1 to 8 and preferably 2 to 6% by weight of tetraacetyl ethylenediamine,
1 to 8 and preferably 2 to 6% by weight of 1,5-diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine,
0 to 4 and preferably 1 to 2% by weight of nonionic surfactant,
< 4 and preferably 0.5 to 1.5% by weight of amylase,
< 4 and preferably 0.5 to 1.5% by weight of protease,
< 4 and preferably 0.5 to 1.5% by weight of lipase,
< 4 and preferably 0.5 to 1.5% by weight of cellulase,
all the constituents together adding up to 100% by weight.

35 Revendications

1. Produit exempt de phosphate faiblement alcalin, pour le lavage à la machine de la vaisselle, ayant une teneur en citrate de sodium, en hydrogénocarbonate de métal alcalin, en agent de blanchiment, en activateur de blanchiment, et en enzymes,
caractérisé en ce qu'il est dépourvu de polymère et qu'il contient plus de 30 à 60 % en poids de citrate de sodium, de 5 à 50 % en poids d'hydrogénocarbonate de métal alcalin, et qu'il possède en solution à 1 % en poids, une valeur de pH allant de 8 à moins de 10.
2. Produit selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le citrate de sodium est du citrate trisodique anhydre ou du dihydrate de citrate trisodique.
3. Produit selon les revendications 1 et 2,
caractérisé en ce que
le citrate de sodium est remplacé pour de 0 à 80, de préférence de 0 à 50 % en poids par des acides hydroxycarboxyliques qui se trouvent dans la nature.
4. Produit selon les revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que
l'hydrogénocarbonate de métal alcalin est du bicarbonate de sodium.
5. Produit selon les revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que

l'agent de blanchiment est du mono- ou du tétrahydrate de perborate de sodium ou du percarbonate de sodium.

- 5 6. Produit selon les revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que
l'activateur de blanchiment est la tétracétyléthylènediamine, ou la 1,5-diacétyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine.
7. Produit selon les revendications 1 à 6,
caractérisé en ce qu' il renferme en supplément un carbonate de métal alcalin et/ou un disilicate de métal alcalin.
- 10 8. Produit selon les revendications 1 à 7,
caractérisé en ce qu' il renferme en supplément de l'acide citrique libre.
- 15 9. Produit selon les revendications 1 à 8,
caractérisé en ce qu' il renferme en supplément des agents tensioactifs non ioniques.
- 20 10. Produit selon les revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu' il contient :
- plus de 30-60, de préférence plus de 30-50 % en poids de citrate de sodium ou de sels alcalins d'acide hydroxy(poly)carboxylique,
 - de 0 à 15, de préférence de 0 à 8 % en poids d'acide citrique,
 - de 0 à 20, de préférence de 7 à 12 % en poids de carbonate de sodium ou de 0 à 40, de préférence de 14 à 24 % en poids de carbonate de sodium naturel (Trona),
 - de 0 à 10, de préférence de 0 à 4 % en poids de disilicate de sodium,
 - 25 - de 5 à 50, de préférence de 25 à 40 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium,
 - de 2 à 15, de préférence de 5 à 10 % en poids de perborate de sodium,
 - de 0 à 20, de préférence de 5 à 10 % en poids de percarbonate de sodium dans lequel soit le perborate de sodium soit le percarbonate de sodium, doit être présent,
 - de 1 à 8, de préférence de 2 à 6 % en poids de tétracétyléthylènediamine,
 - 30 - de 1 à 8, de préférence de 2 à 6 % en poids de 1,5-diacétyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine,
 - de 0 à 4, de préférence de 1 à 2 % en poids d'agent tensioactif non ionique,
 - <4, de préférence de 0,5 à 1,5 % en poids d'amylase,
 - <4, de préférence de 0,5 à 1,5 % en poids de protéase,
 - <4, de préférence de 0,5 à 1,5 % en poids de lipase,
 - 35 - <4, de préférence de 0,5 à 1,5 % en poids de cellulase,
- dans lequel tous les constituants fournissent conjointement 100 % en poids.