

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

25. April 2013 (25.04.2013)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/056996 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/12 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
CUD 3/20 (2006.01) *CUD 3/04* (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) *C11D 3/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/069816

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Oktober 2012 (08.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11185824.7 19. Oktober 2011 (19.10.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **HÜFFER, Stephan** [DE/DE]; Bauernwiesenstraße 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
GARCIA MARCOS, Alejandra [ES/DE]; Eschenbachstrasse 52, 67063 Ludwigshafen (DE).
HARTMANN, Markus [DE/DE]; Kastanienweg 24, 67434 Neustadt (DE). **WEBER, Heike** [DE/DE]; Dünenweg 3, 68239 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)



WO 2013/056996 AI

(54) Title: FORMULATIONS, USE THEREOF AS OR TO PRODUCE DISHWASHING DETERGENTS, AND PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : FORMULIERUNGEN, IHRE VERWENDUNG ALS ODER ZUR HERSTELLUNG VON GESCHIRRSPÜLMITTELN UND IHRE HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to formulations, containing (A) at least one Compound, selected from aminocarboxylates and polyaminocarboxylates and salts and derivatives thereof, (B) at least one zinc salt, and (C) at least one homopolymer or copolymer of ethyleneimine.

(57) Zusammenfassung: Formulierungen, enthaltend (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten sowie deren Salzen und Derivaten, (B) mindestens ein Zink-Salz, und (C) mindestens ein Homo- oder Copolymer von Ethylenimin.

Formulierungen, ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln und ihre Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend

- 5 (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten sowie deren Salzen und Derivaten,
(B) mindestens ein Zink-Salz, und
(C) mindestens ein Homo- oder Copolymer von Ethylenimin.
- 10 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln, insbesondere von Geschirrspülmitteln für das maschinelle Geschirreinigen.

15 Geschirrspülmittel haben vielerlei Anforderungen zu erfüllen. So haben sie das Geschirr gründlich zu reinigen, sie sollen im Abwasser keine schädlichen oder potenziell schädlichen Substanzen aufweisen, sie sollen das Abfließen und Trocknen des Wassers vom Geschirr gestatten, und sie sollen beim Betrieb der Spülmaschine nicht zu Problemen führen. Schließlich sollen sie nicht zu ästhetisch unerwünschten Folgen am zu reinigenden Gut führen. Besonders ist in diesem Zusammenhang die Glaskorrosion zu nennen.

20 Glaskorrosion kommt nicht nur durch mechanische Effekte zustande, beispielsweise durch Aneinanderreihen von Gläsern oder mechanischen Kontakt der Gläser mit Teilen der Spülmaschine, sondern wird hauptsächlich durch chemische Einflüsse gefördert. Beispielsweise können bestimmte Ionen durch wiederholtes maschinelles Reinigen aus dem Glas gelöst werden, was
25 die optischen und somit die ästhetischen Eigenschaften nachteilig verändert.

Bei der Glaskorrosion beobachtet man mehrere Effekte. Zum einen kann man die Bildung von mikroskopisch feinen Rissen beobachten, die sich in Form von Linien bemerkbar machen. Zum anderen kann man in vielen Fällen eine generelle Eintrübung beobachten, beispielsweise eine
30 Aufrauung, die das betreffende Glas unästhetisch aussehen lassen. Derartige Effekte werden insgesamt auch unterteilt in irisierende Verfärbung, Riefenbildung sowie flächen- und ringförmige Trübungen.

35 Aus EP 2 118 254 ist bekannt, dass man Zink-Salze in Kombination mit bestimmten Vinylpolymeren als Inhibitoren zur Verhinderung der Glaskorrosion einsetzen kann.

In EP 0 383 482 wird vorgeschlagen, Zinksalze mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 1,7 µm einzusetzen, um die Glaskorrosion zu verringern.

40 In WO 03/104370 wird vorgeschlagen, Zink-haltige Schichtsilikate einzusetzen, um die Glaskorrosion zu vermeiden.

Aus US 5,981,456 und WO 99/05248 sind zahlreiche Geschirrspülmittel bekannt, denen man Zink-Salze oder Wismutsalze zusetzen kann, um Besteck vor dem Anlaufen oder der Korrosion zu schützen.

- 5 Aus WO 2002/64719 ist bekannt, dass man bestimmte Copolymere von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit beispielsweise Estern von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in Geschirrspülmitteln einsetzen kann.

- 10 Aus WO 2010/020765 sind Geschirrspülmittel bekannt, die Polyethylenimin enthalten. Derartige Geschirrspülmittel können Phosphat enthalten oder Phosphat-frei sein. Es wird ihnen eine gute Inhibierung der Glaskorrosion zugeschrieben. Von Zink- und von Wismut-haltigen Geschirrspülmitteln wird abgeraten.

- 15 Die Glaskorrosion, insbesondere die Linienkorrosion und die Trübung, wird aber in vielen Fällen noch nicht ausreichend verzögert oder verhindert.

- 20 Es bestand also die Aufgabe, Formulierungen bereit zu stellen, die als oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln geeignet sind und die die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeiden und die Glaskorrosion inhibieren oder zumindest besonders gut verringern. Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Formulierungen bereit zu stellen, die als oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln geeignet sind und die die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeiden. Es bestand weiterhin die Aufgabe, Verwendungen von Formulierungen bereit zu stellen.

- 25 Dementsprechend wurden die eingangs definierten Formulierungen gefunden, kurz auch erfindungsgemäße Formulierungen genannt.

Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten

- 30 (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten, im Rahmen der vorliegenden Erfindung kurz auch Aminocarboxylat (A) bzw. Polyaminocarboxylat (A) oder auch Verbindung (A) genannt, sowie deren Derivaten und vorzugsweise Salzen.

- 35 Verbindung (A) kann als freie Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form, also als Salz, vorliegen. Als Gegenionen kommen beispielsweise anorganische Kationen, beispielsweise Ammonium, Alkali oder Erdalkali in Frage, bevorzugt Mg^{2+} , besonders bevorzugt Na^+ , K^+ , oder organische Kationen, bevorzugt mit einem oder mehreren organischen Resten substituiertes Ammonium, insbesondere Triethanolammonium, N,N-Diethanolammonium, N-Mono-Ci-C4-alkyldiethanolammonium, beispielsweise N-Methyl-
40 diethanolammonium oder N-n-Butyldiethanolammonium, und N,N-Di-Ci-C4-alkylethanolammonium.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Verbindung (A) aus Derivaten von Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten, beispielsweise aus deren Methyl- oder Ethylestern.

- 5 Unter Aminocarboxylaten (A) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Nitrilotriessigsäure und solche organischen Verbindungen verstanden, die eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, die eine oder zwei Chb-COOH-Gruppen aufweist, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein kann bzw. können. Unter Polyaminocarboxylaten (A) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche organischen Verbindungen verstanden, die mindestens zwei tertiäre Aminogruppen aufweisen, die unabhängig voneinander je eine oder zwei Chb-COOH-Gruppen aufweisen, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein kann bzw. können.

- 15 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Aminocarboxylate (A) aus solchen organischen Verbindungen, die eine sekundäre Aminogruppe aufweisen, die eine oder zwei CH(COOH)CH₂-COOH-Gruppe(n) aufweist, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein kann bzw. können. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Polyaminocarboxylate (A) aus solchen organischen Verbindungen, die mindestens zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen, die je eine CH(COOH)CH₂-COOH-Gruppe aufweisen, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein können.

- 25 Bevorzugte Polyaminocarboxylate (A) sind gewählt aus 1,2-Diaminoethantetraessigsäure (EDTA), Iminodisuccinat (IDS), Diethylentriaminpentaacetat (DTPA), Hydroxyethylendiamintriacetat (HEDTA), und ihre jeweiligen Salze, besonders bevorzugt Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze.

- 30 Bevorzugte Aminocarboxylate (A) und Polyaminocarboxylate (A) sind Nitrilotriessigsäure und solche organischen Verbindungen, die eine Struktur auf Basis einer Aminosäure haben, deren Aminogruppe(n) eine oder zwei Chb-COOH-Gruppen aufweist bzw. aufweisen und tertiäre Aminogruppen sind. Dabei kann man Aminosäuren wählen aus L-Aminosäuren, R-Aminosäuren und Enantiomergemischen von Aminosäuren, beispielsweise den Racematen.

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Verbindung (A) aus Methylglycindiacetat (MGDA), Nitrilotriessigsäure und Glutaminsäurediacetat sowie deren Derivaten und vorzugsweise deren Salzen, insbesondere deren Natriumsalzen. Ganz besonders bevorzugt sind Methylglycindiacetat sowie das Trinatriumsalz von MGDA.

- 40 Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten mindestens ein Zink-Salz (B). Zink-Salze (B) kann man wählen aus wasserlöslichen und nicht wasserlöslichen Zink-Salzen. Dabei werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Zink-Salze (B) als nicht wasserlöslich bezeichnet, die in destilliertem Wasser bei 25°C eine Löslichkeit von 0,1 g/l oder weniger aufweisen. Zink-

Salze (B), die eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen, werden dementsprechend im Rahmen der vorliegenden Erfindung als wasserlösliche Zink-Salze bezeichnet.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz (B) aus Zinkbenzoat, Zinkgluconat, Zinklactat, Zinkformiat, ZnCl_2 , ZnSO_4 , Zinkacetat, Zinkeitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und Zinkgallat, bevorzugt sind ZnCl_2 , ZnSO_4 , Zinkacetat, Zinkeitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und Zinkgallat.

10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz (B) aus ZnO , ZnO-aq , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnCO_3 . Bevorzugt ist ZnO-aq .

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz (B) aus Zinkoxiden mit einem mittleren Partikeldurchmesser (Gewichtsmittel) im Bereich von 10 nm bis 100 μm .

15 Das Kation in Zink-Salz (B) kann komplexiert, beispielsweise mit Amoniak-Liganden oder Wasser-Liganden komplexiert, und insbesondere hydratisiert vorliegen. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Liganden in der Regel weggelassen, wenn es sich um Wasser-Liganden handelt.

20 Je nachdem, wie man den pH-Wert von erfindungsgemäßer Mischung einstellt, kann sich Zink-Salz (B) umwandeln. So ist es beispielsweise möglich, dass man zur Herstellung von erfindungsgemäßer Formulierung Zinkacetat oder ZnCl_2 einsetzt, dieses sich aber bei einem pH-Wert von 8 oder 9 in wässriger Umgebung zu ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder ZnO-aq umwandelt, welches in nicht komplexierter oder in komplexierter Form vorliegen kann.

25 Zink-Salz (B) liegt in solchen erfindungsgemäßen Formulierungen, die bei Zimmertemperatur fest sind, vorzugsweise in Form von Partikeln vor, die beispielsweise einen mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 10 nm bis 100 μm , bevorzugt 100 nm bis 5 μm haben, bestimmt beispielsweise durch Röntgenstreuung.

30 Zink-Salz (B) liegt in solchen erfindungsgemäßen Formulierungen, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, in gelöster oder in fester oder in kolloidaler Form vor.

Erfindungsgemäße Formulierung enthält weiterhin

35 (C) mindestens ein Copolymer oder vorzugsweise ein Homopolymer von Ethylenimin, zusammen kurz auch Polyethylenimin (C) genannt.

40 Unter Copolymeren des Ethylenimins sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Copolymerisate von Ethylenimin (Aziridin) mit einem oder mehreren höheren Homologen des Ethylenimins, wie Propylenimin (2-Methylaziridin), 1- oder 2-Butylenimin (2-Ethylaziridin bzw. 2,3-Dimethylaziridin), zu verstehen, beispielsweise mit 0,01 bis 75 mol-% an einem oder mehreren Homologen von Ethylenimin, bezogen auf den Anteil an Ethylenimin. Bevorzugt sind jedoch

solche Copolymere, die nur Ethylenimin und im Bereich von 0,01 bis 5 mol-% Homologe des Ethylenimins einpolymerisiert enthalten, und insbesondere Homopolymerisate des Ethylenimins.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Copolymere des Ethylenimins (C) aus Pfcopolymerisaten des Ethylenimins (C). Derartige Pfcopolymerisate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Ethylenimin-Pfcopolymere (C) bezeichnet. Ethylenimin-Pfcopolymere (C) können vernetzt oder unvernetzt sein.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Ethylenimin-Pfcopolymere (C) aus solchen Polymerisaten, die durch Pfcopfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin erhältlich sind. Vorzugsweise sind Ethylenimin-Pfcopolymere (C) aus 10 bis 90 Gew.-% Polyamidoamin als Pfcopgrundlage und 90 bis 10 Gew.-% Ethylenimin als Pfcopauflage aufgebaut, jeweils bezogen auf Ethylenimin-Pfcopolymer (C).

15

Polyamidoamine sind beispielsweise erhältlich durch Kondensation von Polyalkylenpolyaminen in Reinform, als Gemisch untereinander oder im Gemisch mit Diaminen.

20 Unter Polyalkylenpolyaminen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen verstanden, die mindestens 3 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, zum Beispiel Diethylentriamin, Dipropyldetriamin, Triethylentetramin, Tripropyltetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin.

25 Geeignete Diamine sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)piperazin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin und α,ω -Diaminoverbindungen von Polyalkylenoxiden.

30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Ethylenimin-Pfcopolymere (C) aus solchen Polymerisaten, die man durch Pfcopfen von Polyvinylaminen als Pfcopgrundlage mit Ethylenimin oder Oligomeren des Ethylenimins, beispielsweise Dimeren oder Trimeren des Ethylenimins, herstellen kann. Vorzugsweise sind Ethylenimin-Pfcopolymere (C) aus 10 bis 90 Gew.-% Polyvinylamin als Pfcopgrundlage und 90 bis 10
35 Gew.-% Ethylenimin als Pfcopauflage aufgebaut, jeweils bezogen auf Ethylenimin-Pfcopolymer (C).

Vorzugsweise wählt man als Komponente von erfindungsgemäßer Formulierung jedoch mindestens ein Polyethylenimin (C) in Form eines Homopolymers, vorzugsweise unvernetzt.

40

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung weist Polyethylenimin (C) ein mittleres Molekulargewicht M_n von 500 g/mol bis 125.000 g/mol, bevorzugt von 750 g/mol bis 100.000 g/mol auf.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyethylenimin (C) ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 500 bis 1.000.000 g/mol auf, bevorzugt im Bereich von 600 bis 75.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 25.000 g/mol, bestimmbar beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Polyethylenimine (C) aus hochverzweigten Polyethyleniminen. Hochverzweigte Polyethylenimine (C) werden durch ihren hohen Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) charakterisiert. Der Verzweigungsgrad lässt sich beispielsweise durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie, vorzugsweise in D_2O , bestimmen und ist wie folgt definiert:

15

$$\text{DB} = \text{D} + \text{T}/\text{D} + \text{T} + \text{L}$$

mit D (dendritisch) entsprechend dem Anteil tertiärer Aminogruppen, L (linear) entsprechend dem Anteil sekundärer Aminogruppen und T (terminal) entsprechend dem Anteil primärer Aminogruppen.

20

Als hochverzweigte Polyethylenimine (C) gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyethylenimine (C) mit DB im Bereich von 0,1 bis 0,95, bevorzugt 0,25 bis 0,90 besonders bevorzugt im Bereich von 0,30 bis 0,80 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5.

25

Als dendrimere Polyethylenimine (C) gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyethylenimine (C) mit einem strukturell und molekular einheitlichen Aufbau.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Polyethylenimin (C) um hochverzweigte Polyethylenimine (Homopolymere) mit einem mittleren Molekulargewicht M_v im Bereich von 600 bis 75.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 800 bis 25.000 g/mol.

30

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei Polyethylenimin (C) um hochverzweigte Polyethylenimine (Homopolymere) mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 500 g/mol bis 125.000 g/mol, bevorzugt von 750 g/mol bis 100.000 g/mol, das aus Dendrimern gewählt wird.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen

40

insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Verbindung (A), bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%,

insgesamt im Bereich von 0,05 bis 0,4 Gew.-% Zink-Salz (B), bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-%, und

insgesamt 0,05 bis 2 Gew.-% Homo- oder Copolymer von Ethylenimin (C), bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%,

- 5 gegebenenfalls insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D), bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

Dabei wird der Anteil Zink-Salz als Zink bzw. Zink-Ionen angegeben. Dadurch kann man den Anteil des Gegenions herauszurechnen.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist erfindungsgemäße Formulierung bei Zimmertemperatur fest, beispielsweise ein Pulver oder eine Tablette. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist erfindungsgemäße Formulierung bei Zimmertemperatur flüssig. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist erfindungsgemäße Formulierung ein Granulat, eine Flüssigzubereitung oder ein Gel.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße Formulierung 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Summe aller Feststoffe der betreffenden Formulierung.

20

Ohne einer bestimmten Theorie den Vorzug geben zu wollen, ist es möglich, dass in erfindungsgemäßen Formulierungen Zink-Salz (B) in durch Polyethylenimin (C) komplexierter Form vorliegen kann.

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist erfindungsgemäße Formulierung frei von Phosphaten und Polyphosphaten, wobei Hydrogenphosphate mit subsumiert sind, beispielsweise frei von Trinatriumphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat und Hexanatriummetaphosphat. Unter „frei von“ soll im Zusammenhang mit Phosphaten und Polyphosphaten im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden werden, dass der Gehalt an Phosphat und Polyphosphat in Summe im Bereich von 10 ppm bis 0,2 Gew.-% liegt, bestimmt durch Gravimetrie.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist erfindungsgemäße Formulierung frei von solchen Schwermetallverbindungen, die nicht als Bleichkatalysatoren wirken, insbesondere von Verbindungen des Eisens und des Wismut. Unter „frei von“ soll im Zusammenhang mit Schwermetallverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden werden, dass der Gehalt an Schwermetallverbindungen, die nicht als Bleichkatalysatoren wirken, in Summe im Bereich von 0 bis 100 ppm liegt, bevorzugt 1 bis 30 ppm, bestimmt nach der Leach-Methode.

35

- 40 Als „Schwermetalle“ gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Metalle mit einer spezifischen Dichte von mindestens 6 g/cm^3 , aber nicht Zink. Insbesondere gelten als Schwermetalle Edelmetalle sowie Wismut, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Cadmium und Chrom.

Vorzugsweise enthält erfindungsgemäße Formulierung keine messbaren Anteile an Wismutverbindungen, also beispielsweise weniger als 1 ppm.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße Formulierung ein oder mehrere Bleichmittel (D), beispielsweise ein oder mehrere Sauerstoffbleichmittel oder ein oder mehrere Chlor-haltige Bleichmittel.

10 Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise 0,5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D) enthalten.

Beispiele für geeignete Sauerstoffbleichmittel sind Natriumperborat, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat oder als Tetrahydrat oder so genanntes Dihydrat, Natriumpercarbonat, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat, Wasserstoffperoxid, Persulfate, organische
15 Persäuren wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Peroxy- α -Naphthoesäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, Perbenzoesäure, Peroxylaurinsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxyisophthalsäure, jeweils als freie Säure oder als alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz, weiterhin Sulfonylperoxysäuren und kationische Peroxysäuren.

20 Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-% Sauerstoffbleichmittel enthalten.

Geeignete Chlor-haltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-N-Chlorsulfamid, Chloramin T, Chloramin B, Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat und Natriumdichloroisocyanurat.
25

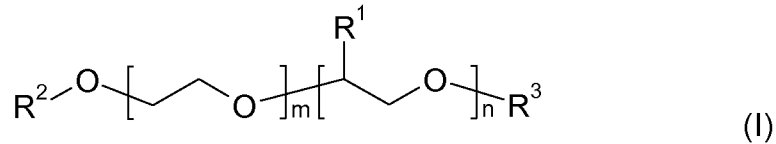
Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von 3 bis 10 Gew.-% Chlor-haltiges Bleichmittel enthalten.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäße Formulierung weitere Inhaltsstoffe (E) aufweisen, beispielsweise ein oder mehrere Tenside, ein oder mehrere Enzyme, einen oder mehrere Builder, insbesondere Phosphor-freie Builder, einen oder mehrere Cobuilder, einen oder mehrere Alkaliträger, einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, einen oder mehrere Bleichaktivatoren, einen oder mehrere Bleichmittelstabilisatoren, einen oder mehrere
35 Entschäumer, einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren, einen oder mehrere Gerüststoffe, Puffer, Farbstoffe, einen oder mehrere Duftstoffe, ein oder mehrere organische Lösungsmittel, ein oder mehrere Tablettierhilfsmittel, ein oder mehrere Disintegrationsmittel, einen oder mehrere Verdicker, oder einen oder mehrere Löslichkeitsvermittler.

40 Beispiele für Tenside sind insbesondere nicht-ionische Tenside sowie Mischungen von anionischen oder zwitterionischen Tensiden mit nicht-ionischen Tensiden. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole, Di- und Multiblockcopolymeri-

sate von Ethylenoxid und Propylenoxid und Umsetzungsprodukte von Sorbitan mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Alkylglycoside und sogenannte Aminoxide.

5 Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

10

R¹ gleich oder verschieden gewählt aus linearem Ci-Cio-Alkyl, bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

15

R² gewählt aus Cs-C22-Alkyl, beispielsweise n-C₄H₁₀, n-C₁₀H₂₂, n-C₁₂H₂₆, n-C₁₄H₃₀, n-C₁₆H₃₄ oder n-C₁₈H₃₈,

20

R³ gewählt aus Ci-Cio-Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl oder iso-Decyl,

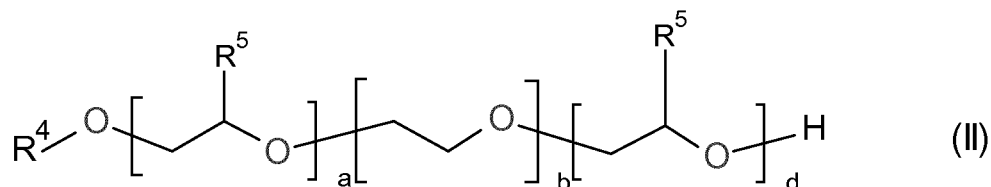
m und n liegen im Bereich von null bis 300, wobei die Summe von n und m mindestens eins beträgt. Bevorzugt ist m im Bereich von 1 bis 100 und n im Bereich von 0 bis 30.

25

Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Blockcopolymeren oder statistische Copolymeren handeln, bevorzugt sind Blockcopolymeren.

Andere bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

30



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

35

R⁵ gleich oder verschieden und gewählt aus linearem Ci-C4-Alkyl, bevorzugt jeweils gleich und Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

R⁴ gewählt aus C₆-C₂₀-Alkyl, insbesondere n-C₈H₁₇?, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃, n-C₁₈H₃₇.

- 5 a eine Zahl im Bereich von 1 bis 6,
 b ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 20,
 d ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 25.

10

Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (II) um Blockcopolymeren oder statistische Copolymeren handeln, bevorzugt sind Blockcopolymeren.

Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus Di- und Multiblockcopolymeren, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus ethoxylierten oder propoxylierten Sorbitanestern. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter weiterer nichtionischer Tenside findet man in EP-A 0 851 023 und in DE-A 198 19 187.

20 Es können auch Gemische mehrerer verschiedener nicht-ionischer Tenside enthalten sein.

Beispiele für anionische Tenside sind C₈-C₂₀-Alkylsulfate, C₈-C₂₀-Alkylsulfonate und C₈-C₂₀-Alkylethersulfate mit einer bis 6 Ethylenoxideinheiten pro Molekül.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäße Formulierung im Bereich von 3 bis 20 Gew.-% Tensid enthalten.

Erfindungsgemäße Formulierungen können ein oder mehrere Enzyme enthalten. Beispiele für Enzyme sind Lipasen, Hydrolasen, Amylasen, Proteasen, Cellulasen, Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen.

30

Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise bis 5 Gew.-% Enzym enthalten, bevorzugt sind 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamten Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Formulierung.

35

Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Builder, insbesondere Phosphat-freie Builder, enthalten. Beispiele für geeignete Builder sind Silikate, insbesondere Natriumdisilikat und Natriummetasilikat, Zeolithe, Schichtsilikate, insbesondere solche der Formel o Na₂Si₂O₅, β-Na₂Si₂O₅, und 5-Na₂Si₂O₅, weiterhin Zitronensäure und ihre Alkalimetallsalze, Bernsteinsäure und ihre Alkalimetallsalze, Fettsäuresulfonate, α-Hydroxypropionsäure, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Alkyl- und Alkenyldisuccinate, Weinsäurediacetat, Weinsäure-

40

monoacetat, oxidierte Stärke, und polymere Builder, beispielsweise Polycarboxylate und Polyasparaginsäure.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Builder aus Polycarboxylaten, beispielsweise Alkalimetallsalze von (Meth)acrylsäurehomo- oder (Meth)acrylsäurecopolymeren.

10 Als Comonomere eignen sich monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein geeignetes Polymer ist insbesondere Polyacrylsäure, die bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 2000 bis 40.000 g/mol aufweist, bevorzugt 2.000 bis 10.000 g/mol, insbesondere 3.000 bis 8.000 g/mol. Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure.

15 Es können auch Copolymere aus mindestens einem Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C_3 -**Cio**-Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure mit mindestens einem hydrophil oder hydrophob modifizierten Monomeren wie nachfolgend aufgezählt eingesetzt werden.

20 Geeignete hydrophobe Monomere sind beispielsweise Isobuten, Diisobuten, Buten, Penten, Hexen und Styrol, Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und 1-Hexacosen, C_{22} - α -Olefin, ein Gemisch aus C_{20} - C_{24} - α -Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen.

25 Geeignete hydrophile Monomere sind Monomere mit Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, sowie nichtionische Monomere mit Hydroxyfunktion oder Alkylenoxidgruppen. Beispielsweise seien genannt: Allylalkohol, Isoprenol, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat. Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 35 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acryl-amido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 3-Meth-acrylamido-2-hydroxypropansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 2-

Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Salze der genannten Säuren, wie deren Natrium-, Kalium oder Ammoniumsalze.

5 Besonders bevorzugte Phosphonatgruppen-haltige Monomere sind die Vinylphosphonsäure und ihre Salze.

Darüber hinaus können auch amphotere Polymere als Builder eingesetzt werden.

10 Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von insgesamt 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt bis 20 Gew.-% Builder enthalten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Formulierungen einen oder mehrere Cobuilder enthalten.

15 Beispiele für Cobuilder sind Phosphonate, beispielsweise Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH-Wert 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetra-
20 ra-methylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz des DTPMP, eingesetzt.

25 Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Alkaliträger enthalten. Alkaliträger sorgen beispielsweise für den pH-Wert von mindestens 9, wenn ein alkalischer pH-Wert gewünscht wird. Geeignet sind beispielsweise Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallmetasilikate. Bevorzugtes Alkalimetall ist jeweils Kalium, besonders bevorzugt ist Natrium.

30 Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Bleichkatalysatoren enthalten. Bleichkatalysatoren kann man wählen aus bleichverstärkenden Übergangsmetallsalzen bzw. Übergangsmetallkomplexen wie beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe oder Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-
35 carbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

40 Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Bleichaktivatoren, beispielsweise N-Methylmorpholinium-Acetonitril-Salze („MMA-Salze“), Trimethylammoniumacetonitril-Salze, N-Acylimide wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid,, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-

hexahydro-1,3,5-triazin („DADHT“) oder Nitrilquats (Trimethylammoniumacetonitrilsalze) enthalten.

5 Weitere Beispiele für geeignete Bleichaktivatoren sind Tetraacetylenhendi-amin (TAED) und Tetraacetylhexylendi-amin.

10 Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Darunter sind im vorliegenden Fall solche Verbindungen zu verstehen, die die Korrosion von Metall inhibieren. Beispiele für geeignete Korrosionsinhibitoren sind Triazole, insbesondere Benzotriazole, Bisbenzotriazole, Aminotriazole, Alkylaminotriazole, weiterhin Phenolderivate wie beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin oder Pyrogallol.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen insgesamt im Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Gerüststoffe enthalten, beispielsweise Natriumsulfat.

20 Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Entschäumer enthalten, gewählt beispielsweise aus Silikonölen und Paraffinölen.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen insgesamt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Entschäumer.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Formulierungen eine oder mehrere Säuren enthalten, beispielsweise Methansulfonsäure.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Formulierungen einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 14 auf, bevorzugt 8 bis 13.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen zur maschinellen Reinigung von Geschirr und Küchenutensilien. Als Küchenutensilien sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Töpfe, Pfannen, Kasserollen zu nennen, weiterhin metallene Gegenstände wie beispielsweise Schaumlöffel, Bratenwender und Knoblauchpressen.

40 Bevorzugt ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen zur maschinellen Reinigung von Gegenständen, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, welches dekoriert oder nicht dekoriert sein kann. Dabei ist unter einer Oberfläche aus Glas im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass betreffender Gegenstand mindestens ein Stück aus Glas aufweist, das mit der Umgebungsluft in Berührung kommt und bei Gebrauch des Ge-

genstands verschmutzt werden kann. So kann es sich bei den betreffenden Gegenständen um solche handeln, die wie Trinkgläser oder Glasschüsseln im Wesentlichen gläsern sind. Es kann sich aber auch beispielsweise um Deckel handeln, die einzelne Komponenten aus einem anderen Material aufweisen, beispielsweise Topfdeckel mit Einfassung und Griff aus Metall.

5

Oberfläche aus Glas kann dekoriert, beispielsweise gefärbt oder bedruckt, oder nicht dekoriert sein.

10

Unter dem Begriff „Glas“ werden beliebige Gläser subsumiert, beispielsweise Bleiglas und insbesondere Kalknatronglas, Kristallglas und Borosilikatgläser.

Vorzugsweise handelt es sich bei maschineller Reinigung um ein Spülen mit einer Spülmaschine (englisch: automatic dishwashing“).

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung zur maschinellen Reinigung von Trinkgläsern, gläsernen Vasen und Glasgefäßen zum Kochen ein.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zum Reinigen Wasser mit einer Härte im Bereich von 1 bis 30 °dH, bevorzugt 2 bis 25 °dH ein, wobei unter deutscher Härte insbesondere die Calcium-Härte zu verstehen ist.

25

Setzt man erfindungsgemäße Formulierungen zur maschinellen Reinigung ein, so beobachtet man auch bei wiederholter maschineller Reinigung von Gegenständen, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, nur sehr geringe Neigung zur Glaskorrosion, und zwar selbst dann, wenn man Gegenstände, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, zusammen mit stark verschmutztem Besteck oder Geschirr reinigt. Außerdem ist es deutlich weniger schädlich, erfindungsgemäße Formulierung einzusetzen, um Glas zusammen mit Gegenständen aus Metall zu reinigen, beispielsweise zusammen mit Töpfen, Pfannen oder Knoblauchpressen.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen, kurz auch erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren genannt. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens kann man beispielsweise so vorgehen, dass man

35

(A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten sowie deren Salzen und Derivaten,

(B) mindestens ein Zink-Salz,

(C) mindestens ein Homo- oder Copolymer von Ethylenimin

40

und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe (E) in einem oder mehreren Schritten miteinander in Gegenwart von Wasser vermischt, beispielsweise verrührt, und anschließend das Wasser entfernt, und zwar vollständig oder zumindest teilweise.

Verbindung (A), Zink-Salz (B) und Polyethylenimin (C) sowie Bleichmittel (D) sind vorstehend definiert.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man, bevor man das Wasser zu-
mindest teilweise entfernt, mit einem oder mehreren weiteren Inhaltsstoffen (E) für erfindungs-
gemäße Formulierung vermischen, beispielsweise mit einem oder mehreren Tenside, einem
oder mehreren Enzymen, einem oder mehreren Buildern, insbesondere Phosphor-freiem Build-
10 Bleichkatalysatoren, einem oder mehreren Bleichaktivatoren, einem oder mehreren Bleichmit-
telstabilisatoren, einem oder mehreren Entschäumern, einem oder mehreren Korrosionsinhibito-
ren, einem oder mehreren Gerüststoffen, mit Puffer oder Farbstoff.

- 15 In einer Ausführungsform geht man so vor, dass man das Wasser ganz oder teilweise, bei-
spielsweise bis zu einer Restfeuchte im Bereich von null bis 5 Gew.-% aus erfindungsgemäßer
Formulierung entfernt, indem man es verdampft, insbesondere durch Sprühtrocknung, Sprüh-
granulierung oder Kompaktierung.

- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man das Wasser, ganz oder teil-
weise, bei einem Druck im Bereich von 0,3 bis 2 bar.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man das Wasser, ganz oder teil-
weise, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 220°C.

- 25 Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann man erfindungsgemäße Formulie-
rungen leicht erhalten.

- 30 Die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen können in flüssiger oder fester Form, ein-
oder mehrphasig, als Tabletten oder in Form anderer Dosiereinheiten, verpackt oder unverpackt
bereitgestellt werden. Der Wassergehalt von flüssigen Formulierungen kann variieren von 35
bis 90% Wasser.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele verdeutlicht.

- 35 Allgemeines: Es wurde darauf geachtet, dass man nach dem ersten Reinigen der Prüfkörper in
der Haushaltsgeschirrspülmaschine bis nach dem Wiegen und visuellen Abmustern der Gläser
die Prüfkörper nur mit sauberen Baumwollhandschuhen angefasst wurden, damit das Gewicht
bzw. der visuelle Eindruck der Prüfkörper nicht verfälscht wurde.

- 40 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen % und ppm stets Gew.-% bzw. Gew.-ppm,
wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, und im Falle von erfindungsgemäßen Formulierung-
gen auf dem Gesamt-Feststoffgehalt bezogen.

I. Herstellung erfindungsgemäßen Formulierungen

1.1 Herstellung von Basismischungen

Zunächst wurden Basismischungen hergestellt, die die Einsatzstoffe gemäß Tabelle 1 enthielten. Die Einsatzstoffe wurden trocken gemischt.

Tabelle 1: Basismischungen für Versuche mit erfindungsgemäßen Formulierungen und Vergleichsformulierungen

	Basis-1	Basis-2	Basis-3
Protease	2,5	2,5	2,5
Amylase	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OH	5	5	5
Polyacrylsäure M _w 4.000 g/mol als Natriumsalz, vollständig neutralisiert	10	10	10
Natriumpercarbonat (D.1)	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Natriumcitrat Dihydrat	0	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5

Anmerkung: Alle Mengenangaben in g.

10

Abkürzungen:

MGDA: Methylglycindiessigsäure als Trinatriumsalz

TAED: N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin, Dinatriumsalz

HEDP: Dinatriumsalz der Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure)

15

I.2 Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen

In einem 100-ml-Becherglas legte man 20 ml destilliertes Wasser vor und gab nacheinander unter Rühren zu:

20

Zinksalz (B.1) oder (B.2) gemäß Tabelle 2 (oder 3)

Polyethylenimin (C.1), (C.2) oder (C.3) gemäß Tabelle 2 (oder 3)

25

Man rührte 10 Minuten bei Zimmertemperatur. Anschließend gab man MGDA-Trinatriumsalz (A.1), gelöst in 30 ml Wasser, gemäß Tabelle 2 (oder 3) zu. Man erhielt eine klar durchsichtige Lösung. Danach gab man Basismischung gemäß Tabelle 2 (oder 3) zu, rührte erneut um und verdampfte das Wasser.

Man erhielt erfindungsgemäße Formulierungen, die man gemäß Tabelle 2 (bzw. 3) testete.

Zur Herstellung von Vergleichsformulierungen ging man analog vor, ließ jedoch das Zinksalz (B) oder das Polyethylenimin (C) oder beides weg.

5 Wenn man beim Test Geschirrspüler mit Dauerläufer (oder beim Immersionstest) die entsprechenden Anteile Basismischung getrennt von wässriger Lösung von (A.1), (B) oder (C) dosierte, erhielt man die gleichen Ergebnisse, wie wenn man die getrocknete Formulierung mit gleichen Mengen an Wirkstoffen testete. Es kommt also nicht auf die Reihenfolge der Dosierung an.

(B.1): ZnSO₄ · 7 H₂O. Mengenangaben sind bezogen auf Zink.

10 (B.2): ZnO. Mengenangaben sind bezogen auf Zink.

(C.1): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 800 g/mol, DB = 0,63

(C.2): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 5.000 g/mol, DB = 0,67

(C.3): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 25.000 g/mol, DB = 0,70

15

II. Verwendung von erfindungsgemäßen Formulierungen und Vergleichsformulierungen zum maschinellen Reinigen von Gläsern

20 Die Prüfung von erfindungsgemäßen Formulierungen und Vergleichsformulierungen erfolgte wie folgt.

11.1 Prüfmethode Geschirrspüler mit Dauerläufer

Geschirrspüler: Miele G 1222 SCL

25 Programm: 65°C (mit Vorspülen)

Spülgut: 3 Sektkelche "GILDE", 3 Schnapsgläser, "INTERMEZZO"

30 Zum Reinigen wurden die Gläser in den oberen Geschirrkorb der Spülmaschine eingeordnet. Als Geschirrspülmittel setzte man jeweils 25 g erfindungsgemäße Formulierung oder Vergleichsformulierung gemäß Tabelle 2 ein, wobei Tabelle 2 die aktiven Komponenten (A.1), gegebenenfalls (B), gegebenenfalls (C) und Basismischung von erfindungsgemäßer Formulierung jeweils einzeln spezifiziert. Man spülte bei einer Klarspültemperatur von 55°C. Die Wasserhärte lag jeweils im Bereich von null bis 2 °dH. Man spülte jeweils 100 Spülzyklen, d.h., man ließ das Programm 100 x ablaufen. Die Auswertung erfolgte gravimetrisch und visuell nach 100 Spülzyklen.

35

Das Gewicht der Gläser wurde vor Beginn des ersten Spülzyklus und nach dem Trocknen nach dem letzten Spülzyklus bestimmt. Der Gewichtsverlust ist die Differenz der beiden Werte.

40 Neben der gravimetrischen Auswertung wurde eine visuelle Bewertung des Spülguts nach 100 Zyklen in einer abgedunkelten Kammer unter Licht hinter einer Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut) vergeben. Dabei wurden jeweils Noten für flächige Korrosion / Trübung bzw. Linienkorrosion bestimmt.

II.2 Prüfmethode Immersionstest

Geräte:

- 5 Edelstahltopf (Volumen ca. 6 Liter) mit Deckel mit Loch für Kontaktthermometer
Gitterbodeneinsatz mit Halterung für den Edelstahltopf
Magnetrührer mit Rührstäbchen, Kontaktthermometer, Gummistopfen mit Loch

Versuchsbedingungen:

- 10 Temperatur: 75°C
Zeit: 72 Stunden
5 Liter destilliertes Wasser oder Wasser mit definierter Wasserhärte („Härtewasser“)

- 15 Als Prüfkörper setzte man je ein Sektglas und ein Schnapsglas der Fa. Libbey (NL), ein, Material: Kalk-Soda-Gläser.

Versuchsdurchführung:

- 20 Zunächst spülte man zum Zwecke der Vorbehandlung die Prüfkörper in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (Bosch SGS5602) mit einem 1 g Tensid ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{ioOH}$) und 20 g Zitronensäure, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Man trocknete die Prüfkörper, bestimmte ihr Gewicht und fixierte sie auf dem Gitterbodeneinsatz.

- 25 Man füllte den Edelstahltopf mit 5,5 Liter Wasser und setzte 25 g erfindungsgemäße Formulierung bzw. Vergleichsformulierung hinzu, wobei Tabelle 3 die aktiven Komponenten (A.1), gegebenenfalls (B), gegebenenfalls (C) und Basismischung von erfindungsgemäßer Formulierung bzw. Vergleichsformulierung jeweils einzeln spezifiziert. Man rührte die so erhaltene Reinigerflotte mit Hilfe des Magnetrührers bei 550 Umdrehungen pro Minute. Man installierte das Kontaktthermometer und deckte den Edelstahltopf mit dem Deckel, damit während des Versuchs
30 kein Wasser verdunsten konnte. Man erwärmte auf 75°C und setzte den Gitterbodeneinsatz mit den beiden Prüfkörpern in den Edelstahltopf ein, wobei man darauf achtete, dass die Prüfkörper völlig in die Flüssigkeit eintauchten.

- 35 Nach Beendigung des Versuchs wurden die Prüfkörper herausgenommen und unter fließendem destilliertem Wasser abgespült. Danach spülte man die Prüfkörper in der Haushaltsgeschirrspülmaschine mit einer Formulierung, bestehend aus 1 g Tensid ($n\text{-CisH}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{ioOH}$) und 20 g Zitronensäure, erneut mit dem 55°C-Programm, um eventuelle Ablagerungen zu entfernen.

- 40 Zur Beurteilung des gravimetrischen Abtrags wurden die trockenen Prüfkörper gewogen. Anschließend erfolgte die visuelle Beurteilung der Prüfkörper. Hierbei beurteilte man die Oberflä-

che der Prüfkörper hinsichtlich Linienkorrosion (Glasriefen) und Trübungskorrosion (flächenartige Trübung).

Die Bewertungen erfolgten nach folgendem Schema.

5

Linienkorrosion:

L5: keine Linien zu erkennen

L4: in sehr wenigen Bereichen geringe Linienbildung, feine Linienkorrosion

L3: in einigen Bereichen Linienkorrosion

10 L2: in mehreren Bereichen Linienkorrosion

L1: Stark ausgeprägte Linienkorrosion

Glastrübung

L5: keine Trübung zu erkennen

15 L4: in sehr wenigen Bereichen geringe Trübung

L3: in einigen Bereichen Trübungen

L2: in mehreren Bereichen Trübungen

L1: Stark ausgeprägte Trübung über fast die ganze Glasoberfläche

20 Bei der Abmusterung wurden auch Zwischennoten (z.B. L3-4) zugelassen.

Wenn man statt Wasser Härtewasser mit 2 ° dH für die Tests einsetzte, so waren erfindungsgemäße Formulierungen den entsprechenden Vergleichsformulierungen ebenfalls stets überlegen, was die Inhibierung der Glaskorrosion betrifft.

25

II.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

30

Tabelle 2: Ergebnisse der Tests mit Geschirrspüler (Dauerläufer)

Beispiel	Basismischung: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Gewichtsverlust Sektglas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektglas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
V-1	Basis-1: 13,75	11,25	---	---	60,1	26	L1, T1	L1, T2
V-2	Basis-2: 19,37	5,63	---	---	42,8	23	L1-2, T2	L2, T2
V-3	Basis-3: 21,25	3,75	---	---	36,7	19	L2, T2-3	L2, T2
V-4	Basis-3: 21,25	3,75	240 (B.1)	---	11	6	L4, T4	L4, T4-5
V-5	Basis-3: 21,25	3,75	120 (B.1)	---	16	7	L4, T4-5	L4, T4
V-6	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	---	24	11	L3, T2-3	L3, T2
7	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.1)	4,8	2,6	L5, T5	L5, T5
8	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.2)	5,7	2,7	L5, T5	L5, T5
9	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	130 (C.3)	7,2	3,1	L5, T4-5	L4-5, T4-5
10	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.1)	6,9	3,2	L5, T5	L4-5, T5
11	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.2)	7,4	3,9	L5, T4-5	L4-5, T4-5
12	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.1)	65 (C.3)	8,6	4,2	L4-5, T4-5	L4-5, T4-5
13	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.1)	5,2	2,6	L4-5, T5	L5, T5
14	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.2)	6	2,7	L4-5, T5	L4-5, T5
15	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	65 (C.3)	7,3	3,6	L4-5, T4-5	L4-5, T5
16	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	32 (C.1)	7,1	4,4	L5, T4	L5, T4-5
17	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.1)	32 (C.2)	7,4	4,7	L4-5, T4-5	L4,5, T4
18	Basis-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	32 (C.1)	6	3,4	L5, T4-5	L5, T5
19	Basis-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	32 (C.2)	6,8	3,9	L5, T4-5	L5, T5
20	Basis-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	16 (C.1)	6,8	4,1	L4-5, T4-5	L4-5, T4-5
21	Basis-3: 21,25	3,75	20 (B.1)	16 (C.2)	7,8	4,8	L4, T4-5	L4, T4-5
22	Basis-2: 19,37	5,63	40 (B.1)	32 (C.1)	9,4	6,8	L4, T4	L4-5, T4

Tabelle 2 (Fortsetzung): Ergebnisse der Tests mit Geschirrspüler (Dauerläufer)

Beispiel	Basismischung [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Gewichtsverlust Sektglas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektglas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
23	Basis-3: 21,25	3,75	80 (B.2)	32 (C.1)	6,9	4,2	L4, T4-5	L4, T4
24	Basis-3: 21,25	3,75	40 (B.2)	32 (C.1)	7,3	4,3	L4, T4	L4, T4
25	Basis-3: 21,25	3,75	20 (B.2)	32 (C.1)	7,8	4,9	L4, T4	L4, T4

Tabelle 3: Immersionstests

Beispiel	Basismischung, [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	(C) [mg]	Gewichtsverlust Sektglas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektglas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
V-I.1	Basis-3: 21,25	3,75	---	---	169,20	95,10	L2, T2	L2, T3
V-I.2	Basis-3: 21,25	3,75	40	---	118,60	63,70	L3, T2-3	L3, T3
V-I.3	Basis-3: 21,25	3,75	240	---	74,60	41,00	L3-4, T3-4	L4, T3-4
I.4	Basis-3: 21,25	3,75	30	48 (C.1)	49,40	26,30	L3-4, T4-5	L4-5, T4-5
I.5	Basis-3: 21,25	3,75	30	48 (C.2)	76,70	40,40	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.6	Basis-3: 21,25	3,75	40	65 (C.1)	42,50	23,60	L4, T4-5	L4-5, T4-5
I.7	Basis-3: 21,25	3,75	40	65 (C.2)	61,90	32,00	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.8	Basis-3: 21,25	3,75	80	130 (C.1)	41,90	22,00	L4, T4-5	L4-5, T4-5
I.9	Basis-3: 21,25	3,75	80	130 (C.2)	58,90	30,60	L3-4, T4	L3-4, T3-4
I.10	Basis-3: 21,25	3,75	240	390 (C.1)	28,40	15,30	L4-5, T5	L4-5, T5
I.11	Basis-3: 21,25	3,75	240	390 (C.2)	34,50	18,20	L4-5, T4-5	L4, T4-5

Patentansprüche:

1. Formulierung, enthaltend
 - (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyamino-
 - 5 carboxylaten sowie deren Salzen und Derivaten,
 - (B) mindestens ein Zink-Salz, und
 - (C) mindestens ein Homo- oder Copolymer von Ethylenimin.
2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von Phospha-
10 ten und Polyphosphaten.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man (C) wählt aus
15 Homopolymeren von Ethylenimin, linear oder verzweigt, und Pfropfcopolymeren des
Ethylenimins.
4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man
Zink-Salz wählt aus $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, Zinkacetat, Zinkeitrat, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3SO_3)_2$ und
Zinkgallat.
- 20 5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie man
Verbindung (A) wählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Nitrilotriessigsäure und Gluta-
minsäurediacetat sowie deren Salzen und Derivaten.
- 25 6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei
Zimmertemperatur fest ist.
7. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie im
Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
- 30 8. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie
(D) mindestens ein Bleichmittel enthält, gewählt aus Sauerstoffbleichmitteln und Chlor-
haltigen Bleichmitteln.
- 35 9. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ent-
hält:
insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Verbindung (A),
insgesamt im Bereich von 0,05 bis 0,4 Gew.-% Zink-Salz, angegeben als Zn, und
insgesamt 0,05 bis 2 Gew.-% Homo- oder Copolymer von Ethylenimin (C),
gegebenenfalls 0,5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D),
40 bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

10. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 für die maschinelle Reinigung von Geschirr und Küchenutensilien.
- 5 11. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum maschinellen Reinigen von Gegenständen, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, welches dekoriert oder nicht dekoriert sein kann.
- 10 12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich maschineller Reinigung um ein Spülen oder Reinigen mit einer Spülmaschine handelt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur maschinellen Reinigung von Trinkgläsern, gläsernen Vasen und Glasgefäßen zum Kochen einsetzt.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten sowie deren Salzen und Derivaten,
 - (B) mindestens ein Zink-Salz,
 - 20 (C) mindestens ein Homo- oder Copolymer von Ethylenimin
 - (D) und gegebenenfalls mindestens ein Bleichmittel, gewählt aus Sauerstoffbleichmitteln und Chlor-haltigen Bleichmitteln,
- und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffen in einem oder mehreren Schritten miteinander in Gegenwart von Wasser vermischt und anschließend das Wasser entfernt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Wasser durch Sprühtrocknung, Sprühgranulierung oder Kompaktierung entfernt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/12 C11D3/20 C11D3/33 C11D3/37 C11D3/04
 C11D3/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 3 841 982 A (SOUTHFIELD G) 15 October 1974 (1974-10-15) examples 1-4 -----	1-3 , 5
X	US 5 714 447 A (JONES KEITH A [US] ET AL) 3 February 1998 (1998-02-03) examples -----	1-3 , 6,7 , 14
Y	EP 1 721 962 AI (UNI LEVER NV [NL] ; UNI LEVER PLC [GB]) 15 November 2006 (2006-11-15) Claims ; examples -----	1-15
Y	EP 0 561 452 AI (UNI LEVER NV [NL] ; UNI LEVER PLC [GB]) 22 September 1993 (1993-09-22) page 4 -----	1-15
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents :
- "A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 January 2013	Date of mailing of the international search report 11/01/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Pffannenstei n, Hei de
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069816

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	US 5 981 456 A (TARTAKOVSKY ALLA [US] ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) cited in the application columns 3,5; example 4 columns 15, 16 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/069816

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3841982	A	15-10-1974	AR 197894	AI 15-05-1974
			CA 1009178	AI 26-04-1977
			DE 2318984	AI 08-11-1973
			FR 2180708	AI 30-11-1973
			GB 1387529	A 19-03-1975
			IT 983031	B 31-10-1974
			NL 7304246	A 19-10-1973
			US 3841982	A 15-10-1974

US 5714447	A	03-02-1998	NONE	

EP 1721962	AI	15-11-2006	NONE	

EP 0561452	AI	22-09-1993	AU 3534793	A 23-09-1993
			BR 9301245	A 28-09-1993
			CA 2091791	AI 18-09-1994
			EP 0561452	AI 22-09-1993
			JP 6100889	A 12-04-1994

US 5981456	A	09-11-1999	DE 69829247	DI 14-04-2005
			DE 69829247	T2 11-08-2005
			EP 0893491	AI 27-01-1999
			US 5981456	A 09-11-1999
			US 6239091	BI 29-05-2001
			US 6281180	BI 28-08-2001
			ZA 9806488	A 21-01-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C11D3/12	C11D3/20
	C11D3/00	C11D3/33
		C11D3/37
		C11D3/04
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal , WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 841 982 A (SOUTHFIELD G) 15. Oktober 1974 (1974-10-15) Beispiel e 1-4	1-3, 5
X	US 5 714 447 A (JONES KEITH A [US] ET AL) 3. Februar 1998 (1998-02-03) Beispiel e	1-3, 6, 7, 14
Y	EP 1 721 962 AI (UNILEVER NV [NL] ; UNILEVER PLC [GB]) 15. November 2006 (2006-11-15) Ansprüche; Beispiel e	1-15
Y	EP 0 561 452 AI (UNILEVER NV [NL] ; UNILEVER PLC [GB]) 22. September 1993 (1993-09-22) Seite 4	1-15
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Januar 2013		11/01/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pffannenstei n, Hei de

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 981 456 A (TARTAKOVSKY ALLA [US] ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) in der Anmeldung erwähnt Spalten 3,5; Beispiel 4 Spalten 15,16 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/069816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3841982	A	15-10-1974	AR 197894 AI 15-05-1974
			CA 1009178 AI 26-04-1977
			DE 2318984 AI 08-11-1973
			FR 2180708 AI 30-11-1973
			GB 1387529 A 19-03-1975
			IT 983031 B 31-10-1974
			NL 7304246 A 19-10-1973
			US 3841982 A 15-10-1974

US 5714447	A	03-02-1998	KEINE

EP 1721962	AI	15-11-2006	KEINE

EP 0561452	AI	22-09-1993	AU 3534793 A 23-09-1993
			BR 9301245 A 28-09-1993
			CA 2091791 AI 18-09-1994
			EP 0561452 AI 22-09-1993
			JP 6100889 A 12-04-1994

US 5981456	A	09-11-1999	DE 69829247 DI 14-04-2005
			DE 69829247 T2 11-08-2005
			EP 0893491 AI 27-01-1999
			US 5981456 A 09-11-1999
			US 6239091 BI 29-05-2001
			US 6281180 BI 28-08-2001
			ZA 9806488 A 21-01-2000
