



(11)

EP 3 068 859 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.2018 Patentblatt 2018/37

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 (2006.01) C11D 3/12 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14796713.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/003025

(22) Anmeldetag: **12.11.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/070976 (21.05.2015 Gazette 2015/20)

(54) GESCHIRRSPÜLMITTEL SOWIE DESSEN VERWENDUNG

DISHWASHING COMPOSITION AND USE

COMPOSITION DETERGENTE POUR LAVE VAISSELLE ET SON UTILISATION

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

(74) Vertreter: **Ackermann, Joachim**
Antoniterstraße 9
65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **15.11.2013 DE 102013019269**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 710 714 EP-A2- 1 004 655
DE-A1- 19 819 187 DE-A1-102008 045 215

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.2016 Patentblatt 2016/38

(73) Patentinhaber: **WeylChem Wiesbaden GmbH**
65203 Wiesbaden (DE)

- **REINHARDT G ET AL: "MnTACN - A New Catalyst in Automatic Dishwashing Applications", SOFW-JOURNAL SEIFEN, OELE, FETTE, WACHSE, VERLAG FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, AUGSBURG, DE, Bd. 138, Nr. 10, 1. Oktober 2012 (2012-10-01), Seiten 52-62, XP001579507, ISSN: 0942-7694**

(72) Erfinder:

- **HIMMRICH, Johannes**
65817 Eppstein (DE)
- **ERBES, Joachim**
65931 Frankfurt (DE)
- **RIEGELBECK, Stefan**
65934 Frankfurt (DE)
- **SCHIMMEL, Günther**
50374 Erftstadt (DE)

Bemerkungen:

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

EP 3 068 859 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Geschirrspülmittel, sowie die Verwendung dieser Mittel insbesondere beim maschinellen Geschirrspülen.

[0002] An moderne maschinelle Geschirrspülmittel wird eine Vielzahl an Anforderungen gestellt. Sie sollen eine verbesserte Reinigungs- und Klarspüleistung zeigen, auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch. Besonderes Augenmerk wird auf die Trocknungseigenschaften der eingesetzten maschinellen Geschirrspülmittel gesetzt. Die Notwendigkeit eines zusätzlichen manuellen Nachtrocknens des gereinigten Geschirrs ist unerwünscht, Tropfenbildung und Rückstände auf dem behandelten Geschirr soll vermieden werden.

[0003] Zudem sollen maschinelle Geschirrspülmittel umweltverträglich sein und möglichst keine Phosphathaltigen Bestandteile, insbesondere Phosphatbuilder enthalten.

[0004] Die in Textilwaschmitteln als Phosphat-Ersatz- oder -austauschstoffe eingesetzten Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe) sind jedoch für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmitteln nicht geeignet. Als Alternativen zu den Alkalimetallphosphaten in maschinellen Geschirrspülmitteln werden daher in der Literatur eine Reihe von Ersatzstoffen diskutiert, von denen die Citrate besonders hervorzuheben sind.

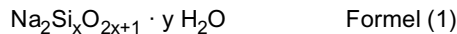
[0005] Eine weitere Alternative zu den Alkalimetallphosphaten, die als alleiniger Gerüststoff vorzugsweise jedoch in Kombination mit Citraten eingesetzt werden, ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA). MGDA-haltige maschinelle Geschirrspülmittel werden beispielsweise in dem europäischen Patent EP 906 407 B1 (Reckitt Benckiser) oder in der europäischen Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer EP 1 113 070 A2 (Reckitt Benckiser) beschrieben.

[0006] Maschinelle Geschirrspülmittel mit hohen Citratgehalten zeigen den Nachteil, daß insbesondere nach mehreren Spülgängen Beläge durch Bildung von Calciumcarbonatablagerungen, insbesondere auf Gläsern, sichtbar werden.

[0007] Dieser Anmeldung lag daher die Aufgabe zugrunde, maschinelle Geschirrspülmittel mit verbesserter Reinigungs- und Klarspüleistung und guter belagsinhibierender Wirkung bereit zu stellen.

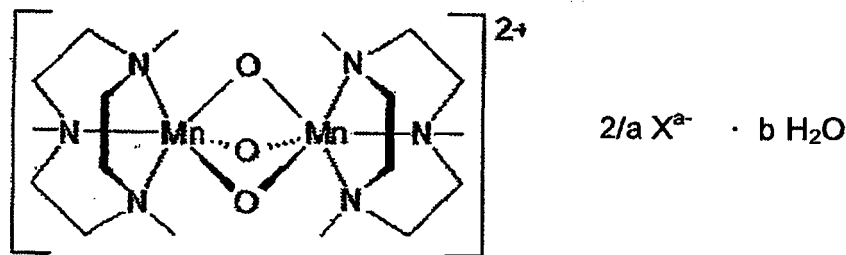
[0008] Diese Aufgabe wurde in einer ersten Ausführungsform durch Geschirrspülmittel gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie folgende Komponenten enthalten

- a) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Builder, wobei mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der Builder, aus kristallinem Natriumschichtsilikat der Formel (1) bestehen



wobei x eine Zahl von 1.9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist,

- b) 0,0025 bis 2,0000 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 1,0000 Gew. % eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren enthaltend Formel (2)



Formel (2),

wobei a 1 oder 2 ist, b eine Zahl von 0 bis 4 ist, X für ein beliebiges ein- bis zweiwertiges Anion steht, 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer sauerstoffhaltiger Bleichmittel,

- c) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren,
- d) 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew. % eines oder mehrerer pH-Regulatoren,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer oberflächenaktiver Substanzen
- f) 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Enzyme,

wobei die Mengenangaben der Komponenten a) bis g) sich auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung beziehen.

[0009] In einer zweiten Ausführungsform wurde diese Aufgabe durch Geschirrspülmittel gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind,

zeichnet sind, daß sie folgende Komponenten enthalten

- a) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Builder, wobei mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der Builder, aus kristallinem Natriumschichtsilikat der Formel (1) bestehen



wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist,

- b) 0,0025 bis 2,0000 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 1,0000 Gew. % eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren enthaltend α -Manganoxalatdihydrat,
 c) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer sauerstoffhaltiger Bleichmittel,
 d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren,
 e) 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew. % eines oder mehrerer pH-Regulatoren,
 f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer oberflächenaktiver Substanzen
 g) 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Enzyme,

wobei die Mengenangaben der Komponenten a) bis g) sich auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung beziehen, und wobei die Zusammensetzung phosphatfrei ist.

[0010] Kristalline Schichtsilikate gemäß Formel (1), werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer EP 0 164 514 A1 beschrieben.

[0011] Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 1,9 bis 3,5 annimmt.

[0012] Insbesondere sind sowohl delta- als auch beta-Dinatriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei beta-Dinatriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in WO 91/08171 A1 beschrieben ist. Beta-Dinatriumdisilikate mit einem molaren Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen mit den Offenlegungsnummern JP 04/238 809 A oder JP 04/260 610 A hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der oben genannten allgemeinen Formel (1), in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform derartiger Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem molaren Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 1,8 bis 3 eingesetzt.

[0014] In einer bevorzugten Form setzt sich das kristalline schichtförmige Dinatriumdisilikat des Builders a) aus wechselnden prozentualen Anteilen der polymorphen Phasen alpha, beta und delta zusammen. In kommerziell hergestellten Produkten können auch amorphe Anteile vorhanden sein. Durch letztere kann x in kommerziellen Produkten auch ungeradzahlig sein. Bevorzugt ist $1,9 \leq x \leq 2,2$.

[0015] Die Definitionen von alpha, beta- und delta-Dinatriumdisilikat sind bekannt und können beispielsweise der EP 0 164 514 A1 entnommen werden, wie weiter unten dargelegt worden ist.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei dem Dinatriumdisilikat um schichtförmiges kristallines Dinatriumdisilikat, das aus mindestens einer der polymorphen Phasen des Dinatriumdisilikates sowie aus Natriumsilikaten nicht schichtsilikatischer Natur besteht.

[0017] Insbesondere bevorzugt werden kristalline Natriumschichtsilikate mit einem Gehalt von 80 bis 100 Gew.-% delta-Dinatriumdisilikat eingesetzt.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Variante können auch kristalline Natriumschichtsilikate mit einem Gehalt von 70 bis 100 Gew.-% beta-Dinatriumdisilikat verwendet werden.

[0019] Besonders bevorzugt eingesetzte kristalline Natriumschichtsilikate enthalten 1 bis 40 Gew.-% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50 Gew. %, insbesondere 0 bis 45 Gew.-% an beta-Dinatriumdisilikat, 50 bis 98 Gew.-% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 40 Gew.-% an nichtschichtsilikatischen Natriumsilikaten (amorphen Anteilen).

[0020] Ganz besonders bevorzugt eingesetzte kristalline Natriumschichtsilikate enthalten 7 bis 21 Gew.-% alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 12 Gew.-% beta-Dinatriumdisilikat, 65 bis 95 Gew.-% delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 20 Gew.-% amorphe Anteile.

[0021] Das vorgenannte alpha-Dinatriumdisilikat entspricht dem in der EP 0 164 514 A1 beschriebenen Na-SKS-5, charakterisiert durch die dort wiedergegebenen Röntgenbeugungsdaten, die dem alpha- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zugeordnet werden. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind beim Joint Committee of Powder Diffraction Standards unter den Nummern 18-1241, 22-1397, 22-1397A, 19-1233, 19-1234 und 19-1237 registriert.

[0022] Das vorgenannte beta-Dinatriumdisilikat entspricht dem in der EP 0 164 514 A1 beschriebenen Na-SKS-7, charakterisiert durch die dort wiedergegebenen Röntgenbeugungsdaten, die dem beta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zugeordnet werden. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind beim Joint Committee of Powder Diffraction Standards unter den Nummern 24-1123 und 29-1261 registriert.

[0023] Das vorgenannte delta-Dinatriumdisilikat entspricht dem in der EP 0 164 514 A1 beschriebenen Na-SKS-6,

charakterisiert durch die dort wiedergegebenen Röntgenbeugungsdaten, die dem $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zugeordnet werden. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind beim Joint Committee of Powder Diffraction Standards unter der Nummer 22-1396 registriert.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) in granulierter Form, sowie Cogranelate, enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat und schwerlösliches Metallcarbonat, wie beispielsweise in WO2007/101622 A1 beschrieben.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kristalline Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ mit y gleich 0 bis 2.

[0026] In einer bevorzugten Form enthalten die kristallinen Natriumschichtsilikate zusätzlich kationische und/oder anionische Bestandteile. Bei den kationischen Bestandteilen handelt es sich vorzugsweise um Kombinationen von Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallkationen und/oder Fe, W, Mo, Ta, Pb, Al, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Co und/oder Ni.

[0027] Bei den anionischen Bestandteilen handelt es sich vorzugsweise um Aluminate, Sulfate, Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Oxidhydrate, Phosphate und/oder Borate.

[0028] In einer alternativen bevorzugten Form enthalten die kristallinen Natriumschichtsilikate, bezogen auf den Gesamtgehalt an SiO_2 , bis zu 10 Mol-% Bor.

[0029] In einer anderen alternativen bevorzugten Form enthalten die kristallinen Natriumschichtsilikate, bezogen auf den Gesamtgehalt an SiO_2 , bis zu 20 Mol-% Phosphor.

[0030] Besonders bevorzugt sind auch auf hydrothermale Wege hergestellte Natriumdisilikate der Formel $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, wie sie in den Patentdokumenten WO 92/09526 A1, US-A-5,417,951, DE 41 02 743 A1 und WO 92/13935 A1 beschrieben werden.

[0031] Als Natriumschichtsilikate sind diejenigen gemäß WO 00/09444 A1 besonders bevorzugt.

[0032] Als Natriumschichtsilikate sind ferner diejenigen gemäß EP 0 550 048 A1 und EP 0 630 855 A1 bevorzugt

[0033] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich zu kristallinem Natriumschichtsilikat gemäß der Formel (1) weitere wasserlösliche organische und/oder anorganische Builder enthalten.

[0034] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate in Betracht, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium und Kaliumsalzen.

[0035] Ebenso können amorphe Natriumsilikate mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 3,5 eingesetzt werden.

[0036] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren oder deren Salze, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure oder ihrem Salz (MGDA), Glutamindiessigsäure oder ihrem Salz (GLDA) und Ethylendiamindibernsteinsäure oder ihrem Salz (EDDS), Nitritotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure. Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylen-phosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugte Builder oder Co-Builder sind auch Polycarbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, wie in WO 93/16110 A1, WO 92/18542 A1 oder EP 0 232 202 A2 beschrieben, sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Laut Herstellerangaben liegt die mittlere Molmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren, ausgedrückt als M_w , im Allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine mittlere Molmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, Sokalan® CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignet sind weiterhin Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Carbonsäure, vorzugsweise von einer $\text{C}_3\text{-C}_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab, wobei das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz ein Derivat einer $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Dicarbonsäure sein kann, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyloder Arylrest substituiert ist. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentdokumenten DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen mit der Offenlegungsnummer DE 43 03 320 A1 und DE 44 17 734 A1 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

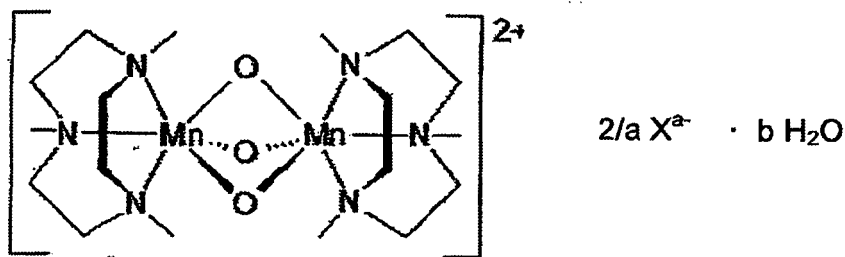
[0037] Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0038] Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben Polyphosphonaten und Phosphonatalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure.

[0039] Ebenso können die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat, sowohl wasserfreies Trinatriumcitrat, als auch Trinatriumcitratdihydrat eingesetzt werden.

[0040] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen beim Einsatz als Geschirrspülmittel ein ausgeprägtes Reinigungsvermögen, wenn diese neben kristallinem Schichtsilikat der Formel (1) zusätzlich Builder ausgewählt aus Methylglycindiessigsäure oder dessen Salze, Natriumpolyphosphat (NTP) und/ oder Natriumcitrat enthalten.

[0041] In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Bleichkatalysatoren gemäß der Formel (2)

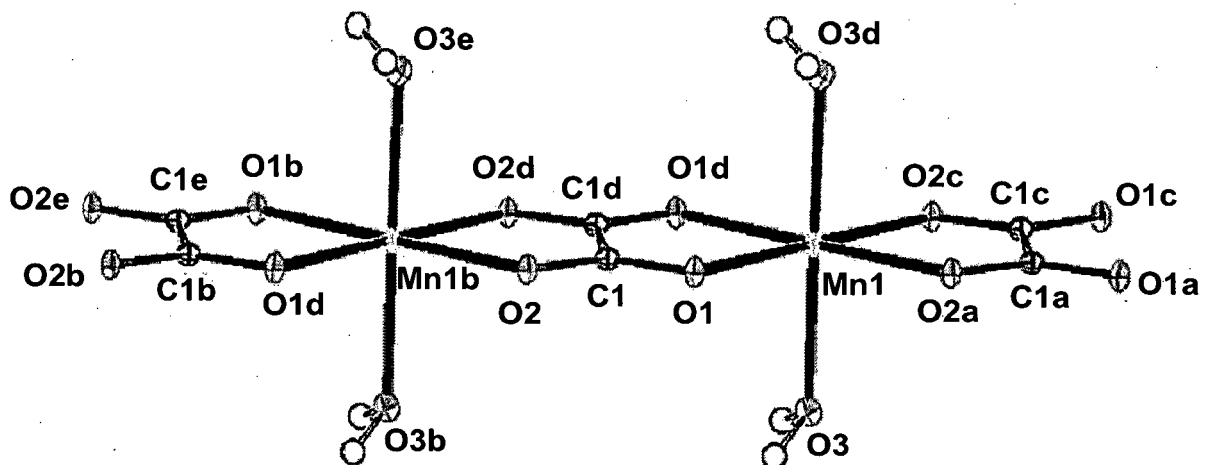


Formel (2),

wobei a 1 oder 2 ist, b eine Zahl von 0 bis 4 ist, X für ein beliebiges ein- bis zweiwertiges Anion, bevorzugt für PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , und insbesondere für PF_6^- steht.

[0042] In einer außerordentlich bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Bleichkatalysator Bis (N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-trioxo-dimangan (IV) di(hexafluorophosphat) monohydrat, der als Peractive® MnTACN erhältlich ist.

[0043] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Bleichkatalysator α -Manganoxalatdihydrat gemäß der Formel (3), wie in J. Soleimannejad et al., Acta Cryst. (2007) E63, m 2389 - m 2390 beschrieben und der als Peractive® MnOx erhältlich ist.



Formel (3)

[0044] Formel (3) entspricht $(\text{OOC-COO})\text{Mn}(2\text{H}_2\text{O})(\text{OOC-COO})\text{Mn}(2\text{H}_2\text{O})(\text{OOC-COO})$.

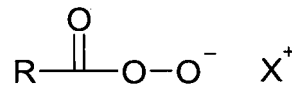
[0045] Unter Bleichmitteln sind zum einen Verbindungen zu verstehen, die mit Bleichaktivatoren reagieren und dabei Peroxysäuren bilden, die bei niedrigen Temperaturen (z.B. $< 70\text{ }^\circ\text{C}$) viel effektiver bleichen als die Bleichmittel alleine.

[0046] Als derartige Bleichmittel geeignet sind Wasserstoffperoxid und anorganische Persalze, bevorzugt Percarbonate, Perborate, Persulfate und Persilicate, insbesondere in Form von Alkalimetallsalzen. Besonders bevorzugte derartige Bleichmittel sind Wasserstoffperoxid, Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und/oder Natriumpercarbonat, insbesondere bevorzugt Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und/oder Natriumpercarbonat.

[0047] In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist daher das eine oder sind die mehreren Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und Natriumpercarbonat.

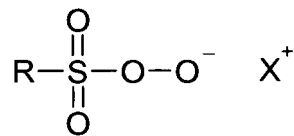
[0048] Unter Bleichmitteln sind zum anderen Verbindungen zu verstehen, die ohne Bleichaktivator wirken. Geeignete derartige Bleichmittel sind Persäuren oder deren Salze.

[0049] Besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxycarbonsäuren und deren Salze gemäß der Formel



wobei R für eine Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe oder heterocyclische Gruppe, bevorzugt für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, insbesondere bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, steht und X^+ ein geeignetes Gegenion, bevorzugt ein H^+ , Kalium- oder Natriumion bedeutet. Bevorzugt sind Peroxyhexanoylsäure, Peroxyheptanoylsäure, Peroxyoctanoylsäure, Peroxynonanoylsäure, Peroxydecanoylsäure und deren Salze.

[0050] Weiterhin besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxysulfonsäuren und deren Salze gemäß der Formel



wobei R für eine Alkylgruppe, Aralkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe oder heterocyclische Gruppe, bevorzugt für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, insbesondere bevorzugt für eine Alkylgruppe mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, steht und X^+ ein geeignetes Gegenion, bevorzugt H^+ , ein Kalium- oder Natriumion bedeutet.

[0051] Weiterhin besonders bevorzugte Persäuren oder Persäuresalze sind Peroxophthalsäuren und deren Salze, Phthaliminopersäuren und deren Salze, Diperoxycarbonsäuren und deren Salze oder Peroxyschwefelsäuren und deren Salze.

[0052] Unter den Bleichmitteln, die ohne Bleichaktivator wirken, sind insbesondere die Persäuren oder deren Salze bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monoperoxyphthalsäure und ihren Salzen, N,N-Phthaloylaminoperoxypropylsäure (PAP) und ihren Salzen, Diperazelaissäure und ihren Salzen, Diperdodecandisäure und ihren Salzen und Monoperoxyschwefelsäure und ihren Salzen, wobei die Salze vorzugsweise aus den Natrium- und/oder Kaliumsalzen ausgewählt sind. Unter Monoperoxyschwefelsäure und ihren Salzen ist insbesondere das Kaliumperoxy-monosulfat (erhältlich unter dem Handelsnamen Carocat) bevorzugt.

[0053] Die Einsatzmengen an Bleichmittel werden im Allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Zusammensetzungen beim Einsatz als maschinelle Geschirrspülmittel während des Spülvorganges zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Menge an dem einen oder den mehreren Bleichkatalysatoren in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von 0,01 mmol bis 25 mmol, vorzugsweise 0,1 mmol bis 2 mmol Bleichkatalysator/en pro Mol Bleichmittel.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen oder mehrere Bleichaktivatoren. Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxycarbonsäuren freisetzen.

[0056] Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen enthalten. Bevorzugt enthalten die erfindungs-

gemäßen Zusammensetzungen acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendianim (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS, ISONOBS bzw. LOBS) oder deren Amidoderivate (z. B. NACAOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren wie Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure (NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA), Acetyltriethylcitrat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, sowie N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam und 4-Morpholincarbitrol. Ebenso können in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel offenkettige oder cyclische Nitrilquats, sowie die aus DE-A 44 43 177 bekannten Kombinationen von Bleichaktivatoren enthalten sein.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendianim (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierte Triazinderivateinsbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS, ISONOBS bzw. LOBS) oder deren Amidoderivate (z. B. NACAOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren wie Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure (NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA)

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendianim (TAED).

[0059] In einer außerordentlich bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen TAED und einen der Bleichkatalysatoren gemäß der oben genannten Formel (2) und vorzugsweise im Mischungsverhältnis 20 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 15 : 1 bis 2 : 1, und ganz besonders bevorzugt 10 : 1 bis 3 : 1.

[0060] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten einen oder mehrere Bleichaktivatoren in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0061] Um den AnwendungspH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf den Wert zwischen 9 und 11 einzustellen, enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein oder mehrere pH-Regulatoren. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalihydrogencarbonate, Alkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, Disilikate und Aminosäuren.

[0062] Ebenso kommen anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Mono-, -Di- sowie-Tricarbonsäuren und-Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z. B. Citronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆-C₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen zum Einsatz.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen ein oder mehrere pH-Regulatoren in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0064] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside und nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

[0065] In vorteilhafter Weise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Alkylethercarboxylate R-(OCH₂CH₂)_xOCH₂COOM enthalten, wobei R für ein Alk(en)ylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und x für eine Zahl von 2 bis 5 steht.

[0066] Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Anionische Tenside sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten.

[0067] Als nichtionische Tenside können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhaft ethoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und 2 bis 17 Mol Ethylenoxid (EO)/ Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol, eingesetzt werden, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere werden Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol eingesetzt, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO, Laurylalkohol mit 7 EO und 10 PO, Laurylalkohol mit 2 EO und 4 PO, Laurylalkohol mit 4 EO und 5 PO, Laurylalkohol mit 5 EO und 4 PO, Laurylalkohol mit 6 EO und 4 PO, Laurylalkohol mit 8 EO und 4

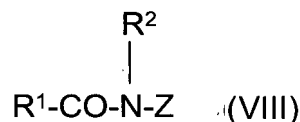
PO, C₁₀-C₁₂-Alkohol mit 4 EO und 4 PO, Isodecylalkohol mit 2 PO und 12 EO, Isodecylalkohol mit 2 PO und 4 EO, Undecylalkohol mit 8 EO und 2PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 2EO und 5PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 4EO und 4PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 5PO und 2EO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 6EO und 4PO, C₁₂-C₁₅-Oxoalkohol mit 8EO und 4PO, C₆-C₁₂-Alkohol mit 6EO und 8PO.

5 **[0068]** Die vorstehend angegebenen Ethoxylierungsgrade und Propoxyklierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.

[0069] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhafter Weise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, bedeutet, und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, vorzugsweise für Glucose, enthalten. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl, die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann, zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0070] Ebenfalls können Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (VIII) enthalten sein,

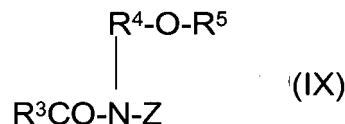
15



20 in der Rest R¹ CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Z für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0071] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IX)

25



30

in der R³ einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R⁴ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und Z für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. Z wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Alyloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

35

40 **[0072]** Eine weitere Klasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

45 **[0073]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und vom Typ der Fettsäurealkanolamide können erfindungsgemäß geeignet sein.

[0074] Der Gewichtsanteil des einen oder der mehreren nichtionischen Tenside am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

50

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein oder mehrere Enzyme, ausgewählt aus Proteasen, Amylasen, Mannasen, Lipasen, Endolasen, Pectinasen, Cellulasen, Pullinasen, Cutinasen oder Peroxidasen.

55 **[0076]** An Proteasen zur Verfügung stehen beispielsweise Liquanase® Ultra 2,0 XL, BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect®, OxP und/oder Duraxym®, an Amylasen beispielsweise Stainzyme® Plus 12L, Termamyl®, Amylase® LT, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Pruafect® Ox,

an Mannasen beispielsweise Mannaway 4,0 L,

an Lipasen beispielsweise Lipex® 100 L, Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®,
 an Endolaseen beispielsweise Endolase® 5000L,
 an Pectinasen beispielsweise Pectinex 3X L und/oder Pectinex Ultra SPL und
 an Cellulasen beispielsweise Carezyme 1000 L und/oder Celluclast 1.5 L.

5 **[0077]** Der Gewichtsanteil des einen oder der mehreren Enzyme am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammen-
 setzungen beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,001 bis 4,5 Gew.-% und
 außerordentlich bevorzugt von 0,01 bis 3,5 Gew.-%.

[0078] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammen-
 setzungen kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) in Form eines Compounds, enthaltend kristallines Natrium-
 schichtsilikat der Formel (1) und eine saure Komponente.

10 **[0079]** Bevorzugt handelt es sich bei der sauren Komponente um Polycarboxylate, insbesondere um ein nicht oder
 nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparagin-
 säure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren. Das Molekulargewicht der Homopolymere und der Copoly-
 mere liegt bevorzugt im Bereich von 1000 bis 100 000 g/mol, besonders bevorzugt 2 000 bis 50 000 g/mol. Insbesondere
 15 bevorzugt sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 4 000 bis 50 000 g/mol. Bevorzugt
 sind auch Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie beispielsweise Vinylmethylether, Viny-
 lester, Ethylen, Propylen and Styrol.

[0080] Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan TM CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse TM 175 oder 177 von
 Alco und LMW 45 N und SP02 N von Norsohaas.

20 **[0081]** Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von alkalischem Silikat zum sauren Polycarboxylat 40 bis 1 zu 1,
 bevorzugt 20 bis 2 zu 1.

[0082] In einer außerordentlich bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zu-
 sammensetzungen kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat/Copolymer-Compound auf Basis Acrylsäure/Maleinsäu-
 re, welches beispielsweise als SKS®-6 HD der Clariant GmbH erhältlich ist.

25 **[0083]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere Komponenten, wie Elektrolyte, Silberkorrosi-
 onsinhibitoren, Schaumregulatoren, beispielsweise chlorstabile Phosphorsäureester, wie etwa Triisobutylphosphat (Ent-
 schäumer TIP der Clariant GmbH), oder bekannte Silikone wie die SP-Typen der Fa. Wacker Chemie GmbH, Spreng-
 mittel, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0084] In der ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können diese sowohl Phosphat
 30 enthalten als auch phosphatfrei sein.

[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen phos-
 phatfrei.

[0086] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen beim Einsatz als maschinelle Geschirrspülmittel eine
 sehr gute Reinigungsleistung und zeichnen sich durch eine reduzierte Belagsbildung, insbesondere durch reduzierte
 35 Flecken- und Filmbildung aus. Signifikant ist das synergistisch verstärkte Reinigungsvermögen der Kombination von
 kristallinem Schichtsilikat und Bleichkatalysator gegenüber Haferflocken/ Schokolade Ansammlungen.

[0087] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen vorzugsweise als pulverförmige, granuläre oder table-
 tetenförmige Präparate vor die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren
 und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

40 **[0088]** Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Reinigen von Oberflächen, insbesondere von Geschirr und
 Gläsern. Das Verfahren umfasst das Inkontaktbringen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit Wasser und mit
 der zu reinigenden Oberfläche, insbesondere mit Geschirr und Gläsern, und das Einwirken der sich ausgebildeten
 wässrigen Reinigungsflüssigkeit auf die zu reinigende Oberfläche.

[0089] Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Ge-
 schirrspülmittel, insbesondere als maschinelles Geschirrspülmittel.

45 **[0090]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie darauf einzuschränken. Alle Prozentan-
 gaben sind, sofern nicht explizit anders angegeben, als Gewichtsprozent (Gew.-%) zu verstehen.

[0091] Es wurden Versuche mit folgenden Formulierungen durchgeführt.

50 **Beispiel 1 (erfindungsgemäßes automatisches Geschirrspülmittel)**

[0092]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
55	SKS® 6 Granulat	12
	Peractive® FDO AN C	2
	Trilon® M	12

EP 3 068 859 B1

(fortgesetzt)

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
5	Natriumcarbonat	19
	Sokalan® PA3OCL	6
	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	1,7
10	Stainzyme® 12T	0,6
	Natriumsulfat	30,2

Beispiel 2 (automatisches Geschirrspülmittel ohne Bleichkatalysator)

15 [0093]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
	SKS® 6 Granulat	12
	TAED Granulat	4
20	Trilon® M	12
	Natriumcarbonat	19
	Sokalan® PA3OCL	6
	Natriumpercarbonat	15
25	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	1,7
	Stainzyme® 12T	0,6
	Natriumsulfat	28,2

30 Beispiel 3 (automatisches Geschirrspülmittel ohne kristallines Schichtsilikat)

[0094]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
35	Peractive® FDO AN C	2
	Trilon® M	12
	Natriumcarbonat	31
	Sokalan® PA3OCL	6
40	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	1,7
	Stainzyme® 12T	0,6
45	Natriumsulfat	30,2

Beispiel 4 (automatisches Geschirrspülmittel mit Natriumdisilikat, amorph)

[0095]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
50	Natriumdisilikat, amorph	12
	Peractive® FDO AN C	2
	Trilon® M	12
55	Natriumcarbonat	19
	Sokalan® PA3OCL	6
	Natriumpercarbonat	15

EP 3 068 859 B1

(fortgesetzt)

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
5	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	1,7
	Stainzyme® 12T	0,6
	Natriumsulfat	30,2

10 Beispiel 5 (erfindungsgemäßes automatisches Geschirrspülmittel, Natriumcitrat)

[0096]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
15	SKS® 6 Granulat	12
	Peractive® FDO AN C	2
	Natriumcitrat	20
	Natriumcarbonat	25,5
20	Sokalan® PA30CL	6
	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	1,7
	Stainzyme® 12T	0,6
25	Natriumsulfat	15,7

Beispiel 6 (erfindungsgemäßes automatisches Geschirrspülmittel, Natriumcitrat)

[0097]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
30	SKS® 6 HD	17
	Peractive® FDO AN C	2
	Natriumcitrat	20
35	Natriumcarbonat	25,5
	Sokalan® PA30CL	3
	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
40	Blaze evity® 100 T	1,7
	Stainzyme® 12T	0,6
	Natriumsulfat	13,7

45 Beispiel 7 (erfindungsgemäßes automatisches Geschirrspülmittel, Natriumtriphosphat)

[0098]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
50	SKS® 6 Granulat	15
	Peractive® FDO AN C	2
	Natriumtriphosphat	35
	Natriumcarbonat	15
55	Sokalan® PA3OCL	3
	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
	Blaze evity® 100 T	0,8

EP 3 068 859 B1

(fortgesetzt)

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
5	Stainzyme® 12T	0,4
	Natriumsulfat	12,3

Beispiel 8 (erfindungsgemäßes automatisches Geschirrspülmittel)

[0099]

	Zusammensetzung	Gew.-% (tel quel)
10	SKS® 6 Granulat	12
	Peractive® MnTACN	0,015
15	Natriumcitrat	20
	Natriumcarbonat	25,5
	Sokalan® PA3OCL	6
	Natriumpercarbonat	15
	Genapol EP 2544	1,5
20	Blaze evity® 100 T	0,7
	Stainzyme® 12T	0,6
	Natriumsulfat	17,685

25 Eingesetzte Handelsprodukte

[0100]

30 SKS® 6, Na-Schichtsilikat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Hersteller WeylChem
SKS® 6 HD, compound von SKS-6 mit saurem Polycarboxylat, Hersteller WeylChem
Peractive® FDO AN C, Compound von Compound von TAED und Mn-Oxalat, Hersteller WeylChem
Peractive® MnTACN, Mn-Bleichkatalysator, Hersteller WeylChem
Trilon® M, MGDA (Alanine, N,N-bis(carboxymethyl)-, trisodium salt), Hersteller BASF AG
Sokalan® PA3OCL, Polycarboxylat, Hersteller BASF AG
35 Genapol EP 2544, C12/C15-Oxo-alcohol EO-PO adduct, Hersteller Clariant
Blaze evity® 100 T, Enzymmischung, Hersteller Novozymes
Stainzyme® 12T, Enzym, Hersteller Novozymes

40 **[0101]** Herstellweise: Die Komponenten SKS® 6, Natriumcarbonat, Natriumcitrat oder Natriumtriphosphat und Natriumsulfat wurden vorgelegt und im Lödige-Mischer bei Raumtemperatur im Zeitraum von 15 Minuten homogen vermischt und in einen Turbula-Mischer überführt. Genapol® EP2544 wurde langsam unter Mischen im Turbula-Mischer zugegeben und im Zeitraum von 10 Minuten homogen vermischt. Peractive® FDO AN C oder Peractive® MnTACN, Natriumpercarbonat, Blaze evity® 100 T, Stainzyme® 12T, ggf. Sokalan® PA3OCL und ggf. Trilon® M wurden nacheinander zugegeben und im Zeitraum von 10 Minuten homogen vermischt.

45 **Reinigungsleistung der Formulierungen für automatische Geschirrspülmittel gemäß Beispiel 1, 2 und 3**

50 **[0102]** Es wurde Spülgut mit 4 verschiedene Testanschmutzungen (Tee auf Teetassen, Eigelb auf einseitig gebürstetem Stahlblech, Haferflocken/Schokolade sowie Stärke gemischt auf vorgefertigten Melamin-Platten der Fa. CFT) in einer Miele 688SC Geschirrspülmaschine platziert. Mit jeweils 20g der o.g. Formulierungen gemäß Beispiel 1, 2 und 3 wurden Reinigungsversuche durchgeführt:

- Programm Fein,
- natürliche Wasserhärte 21°dH,
- 55 - Reinigungstemperatur 45°C

[0103] Anschließend wurde die Reinigungsleistung beurteilt. Dies erfolgte bei den Teetassen visuell und bei der Eigelb-Anschmutzung durch Auswiegen der Platten vor und nach der Reinigung. Der Reinigungsgrad der Melamin-Platten

EP 3 068 859 B1

(vorgefertigte Dishwasher-Monitore) wurde durch Differenz-Weißgradmessung bei 457nm ermittelt.

[0104] Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Reinigungsleistung der Formulierungen gemäß Beispiel 1, 2 und 3

Formulierung Beispiel Nr.	1	2	3
Reinigungsleistung in % an			
Tee	94	65	73
Eigelb	80	77	63
Stärke gemischt	44	40	37
Haferflocken/Schokolade	10	6	1

[0105] Die Ergebnisse zeigen eine synergistische Steigerung des Reinigungsvermögens des erfindungsgemäßen automatischen Geschirrspülmittels, gemäß Beispiel 1, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es Bleichkatalysator und kristallines Schichtsilikat enthält.

[0106] Automatische Geschirrspülmittel gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne Bleichkatalysator (Beispiel 2) und automatische Geschirrspülmittel gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kristallines Schichtsilikat (Beispiel 3) zeigen ein deutlich geringeres Reinigungsvermögen, insbesondere gegenüber Haferflocken/ Schokolade Ansammlungen.

Tabelle 2: Reinigungsleistung der Formulierungen gemäß Beispiel 5, 6, 7 und 8

Formulierung Beispiel Nr.	5	6	7	8
Reinigungsleistung in % an				
Tee	92	95	94	97
Eigelb	85	86	88	80
Stärke gemischt	42	43	47	45
Haferflocken/Schokolade	9	11	9	13

[0107] Die Versuche wurden wie oben durchgeführt und ausgewertet.

Glasseeffekte der Formulierungen für automatische Geschirrspülmittel gemäß Beispiel 1, 2, 3 und 4

[0108] Es wurden neue Gläser mit jeweils 20g der o.g. Formulierungen gemäß Beispiel 1, 2, 3 und 4 und jeweils 50 g Flüssiganschmutzung (IKW Schmutz 2012) bei 55°C, 21°dH im Programm Eco in der Spülmaschine des Typs Miele 688SC gespült.

[0109] Nach 3 Reinigungszyklen wurden die Gläser visuell bemustert und mit den Noten 1 - 5 (1 = sehr gut, 5 = sehr schlecht) bewertet. Beim Spotting wird die Tropfenhäufigkeit, beim Filming die Oberflächen-Trübung bewertet.

Tabelle 3: Glasseeffekte durch oberflächliche Ablagerungen

Formulierung Beispiel Nr.	1	4	2	3
Spotting Note	2,2	2,6	2,2	3,5
Filming Note	2,8	3,2	2,8	3,7

Glas-Care Effekte der Formulierungen für automatische Geschirrspülmittel gemäß Beispiel 1, und 4

[0110] Es wurden jeweils 14 neue Gläser, bestehend aus 2 Becher "Salute" (Leonardo), 2 Longdrinkgläser "Ciao" , 2 Biergläser "Ciao" (Leonardo), 2 Weißweingläser "Vino" (Leonardo), 2 Rotweingläser "Vino" (Leonardo), 1 Apfelschorle (flirt), 1 Bitburger (rastal), 1 Jim Beam (rastal), 1 Latte macchiato (flirt), 1 Ramazzotti (rastal) bei 65°C mit vollentsalztem Wasser in jeweils 30 Spülzyklen ohne Schmutzbelastung in der Miele 688SC Geschirrspülmaschine gespült, wobei vor jedem Spülgang 20g der Formulierung aus Beispiel 1 bzw. Beispiel 4 zugefügt wurden.

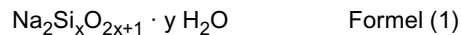
[0111] Nach Beendigung der beiden Versuchsserien wurden die Gläser in einem mit schwarzem Filz ausgeschlagenen und von innen beleuchteten Kasten ("black box") visuell beurteilt.

[0112] Dabei zeigt es sich, dass die mit der erfindungsgemäßen Formulierung 1 gespülten Gläser eine unbeschädigte, hochglänzende Oberfläche aufweisen, während die mit dem Geschirrspülmittel der Formulierung gemäß Beispiel 4, die dadurch gekennzeichnet ist, dass kristallines Natriumdisilikat gegen amorphes Natriumdisilikat ersetzt wurde, gespülten Gläser bei geringerem Glanz Trübungen und z.T. Linienkorrosionseffekte aufweisen.

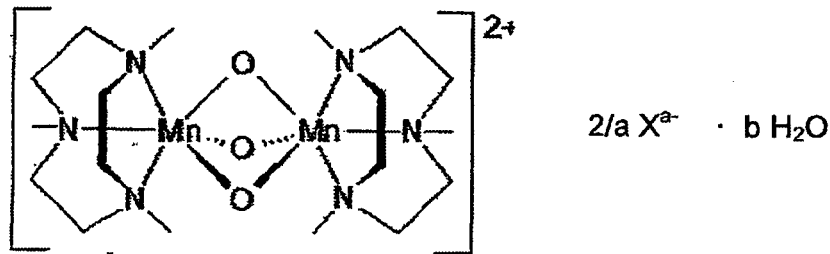
Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel enthaltend die Komponenten

a) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Builder, wobei mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der Builder, aus kristallinem Natriumschichtsilikat der Formel (1) bestehen



wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist,
 b) 0,0025 bis 2,0000 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren enthaltend Formel (2)



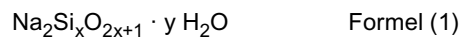
Formel (2),

wobei a 1 oder 2 ist, b eine Zahl von 0 bis 4 ist, X für ein beliebiges ein- bis zweiwertiges Anion steht,
 c) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer sauerstoffhaltiger Bleichmittel,
 d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren,
 e) 1 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer pH-Regulatoren,
 f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer oberflächenaktiver Substanzen
 g) 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Enzyme,

wobei die Mengenangaben der Komponenten a) bis g) sich auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung beziehen.

2. Geschirrspülmittel enthaltend die Komponenten

a) 10 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Builder, wobei mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der Builder, aus kristallinem Natriumschichtsilikat der Formel (1) bestehen



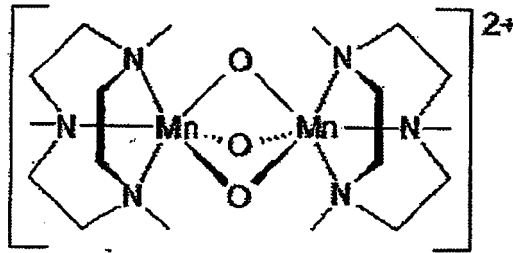
wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist,
 b) 0,0025 bis 2,0000 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren enthaltend α -Manganoxalatdihydrat,
 c) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer sauerstoffhaltiger Bleichmittel,
 d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren,
 e) 1 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer pH-Regulatoren,
 f) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer oberflächenaktiver Substanzen
 g) 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Enzyme,

wobei die Mengenangaben der Komponenten a) bis g) sich auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung beziehen, und wobei die Zusammensetzung phosphatfrei ist.

3. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich das kristalline Natri-

umschichtsilikat der Formel (1) aus wechselnden prozentualen Anteilen von polymorphen Phasen alpha, beta und delta zusammensetzt.

- 5
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** $1,9 \leq x \leq 2,2$ ist.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) in granulierter Form, sowie Cogranelate, enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) und schwerlösliches Metallcarbonat, enthält.
- 10
6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese kristalline Dinatriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ mit y gleich 0 bis 2 enthält.
7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese kristalline Natriumschichtsilikate enthält, die einen Gehalt von 70 bis 100 Gew.-% beta-Dinatriumdisilikat aufweisen.
- 15
8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese kristalline Natriumschichtsilikate enthält, die einen Gehalt von 80 bis 100 Gew.-% delta-Dinatriumdisilikat aufweisen.
9. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese kristalline Natriumschichtsilikate enthält, die 1 bis 40 Gew.-% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 50 Gew.-% an beta-Dinatriumdisilikat, 50 bis 98 Gew.-% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 40 Gew.-% an amorphen Anteilen enthalten, insbesondere 7 bis 21 Gew.-% an alpha-Dinatriumdisilikat, 0 bis 12 Gew.-% an beta-Dinatriumdisilikat, 65 bis 95 Gew.-% an delta-Dinatriumdisilikat und 0 bis 20 Gew.-% an amorphen Anteilen.
- 20
10. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente a) neben dem kristallinen Natriumschichtsilikat der Formel (1) zusätzlich Builder ausgewählt aus Methylglycindiessigsäure oder dessen Salzen, Natriumpolyphosphat und/ oder Natriumcitrat enthält.
- 25
11. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** X für PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , und insbesondere für PF_6^- steht.
- 30
12. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese den Bleichkatalysator Bis (N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-trioxo-dimangan (IV) di(hexafluorophosphat) monohydrat enthält.
- 35
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese phosphatfrei ist.
14. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese eine oder mehrere Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und Natriumpercarbonat enthält.
- 40
15. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendianim (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl-, Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzol-sulfonat (NOBS, ISONOBS bzw. LOBS) oder deren Amido-derivate, insbesondere NACA OBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Acetylsalicylsäure oder Nonanoyloxybenzoesäure (NOBA) und Decanoyloxybenzoesäure (DOBA) enthält.
- 45
16. Geschirrspülmittel nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendianim (TAED), enthält.
- 50
17. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese TAED und einen der Bleichkatalysatoren gemäß der Formel (2) enthält



Formel (2),

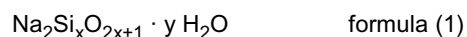
wobei a 1 oder 2 ist, b eine Zahl von 0 bis 4 ist, X für ein beliebiges ein- bis zweiwertiges Anion, bevorzugt für PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , und insbesondere für PF_6^- steht, und x für eine Zahl 1 bis 4, bevorzugt 1 steht, wobei TAED und Bleichkatalysatoren gemäß der Formel (2) vorzugsweise im Mischungsverhältnis von 20 zu 1 bis 1 zu 1 eingesetzt werden.

18. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese ein oder mehrere Enzyme ausgewählt aus Proteasen, Amylasen, Mannasen, Lipasen, Endolasen, Pectinasen, Cellulasen, Pullinasen, Cutinasen oder Peroxidasen enthält.
19. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses einen Compound enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) und eine saure Komponente enthält, bevorzugt einen Compound enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) und Polycarboxylate als saure Komponente, besonders bevorzugt einen Compound enthaltend kristallines Natriumschichtsilikat der Formel (1) und ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure und/oder Zuckercarbonsäure als saure Komponente, und insbesondere kristallines schichtförmiges Natriumdisilikat-/Copolymer-Compound auf Basis Acrylsäure/Maleinsäure.
20. Verfahren zum Reinigen von Oberflächen umfassend das Inkontaktbringen des Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 19 mit Wasser und mit der zu reinigenden Oberfläche, insbesondere mit Geschirr und Gläsern, und das Einwirken der sich ausgebildeten wässrigen Reinigungsflüssigkeit auf die zu reinigende Oberfläche.
21. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Geschirrspülmittel, insbesondere als maschinelles Geschirrspülmittel.

Claims

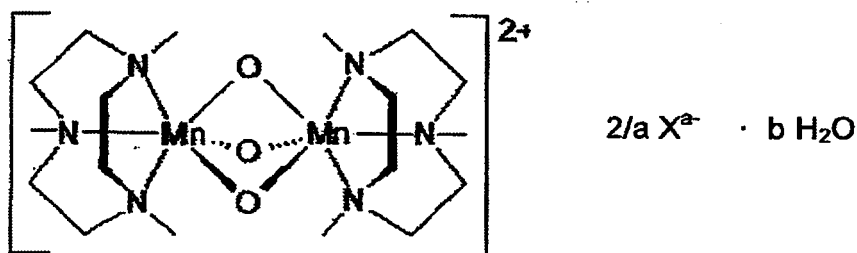
1. Dishwashing agent comprising the components

a) 10 to 90% by weight of one or more builders, wherein at least 10 % by weight, referring to the total amount of that or of the builders consist of crystalline sodium layered silicate of formula (1)



wherein x is a number from 1.9 to 4 and y is a number from 0 to 20,

b) 0.0025 to 2.0000 % by weight of one or more bleaching catalysts comprising formula (2)



formula (2),

15

wherein a is 1 or 2, b is a number from 0 to 4, X stands for any mono- to divalent anion,
 c) 0.1 to 20 % by weight or one or more oxygen-containing bleaching agents,
 d) 0 to 10 % by weight of one or more bleaching activators,
 e) 1 to 85% by weight of one or more pH-regulators,
 f) 0 to 10 % by weight of one or more surface-active substances,
 g) 0 to 5 % by weight of one or more enzymes,

20

wherein the amounts of components a) to g) refer to the total amount of the composition.

2. A dishwashing agent comprising the components

25

a) 10 to 90% by weight of one or more builders, wherein at least 10 % by weight, referring to the total amount of that or the builders consist of crystalline sodium layered silicate of formula (1)



30

wherein x is a number from 1.9 to 4 and y is a number from 0 to 20,
 b) 0.0025 to 2,0000 % by weight of one or more bleaching catalysts comprising α -manganese-oxalate-dihydrate,
 c) 0.1 to 20 % by weight of one or more oxygen-containing bleaching agents,
 d) 0 to 10 % by weight of one or more bleaching activators,
 e) 1 to 85% by weight of one or more pH-regulators,
 f) 0 to 10 % by weight of one or more surface-active substances,
 g) 0 to 5 % by weight of one or more enzymes,

35

wherein the amounts of components a) to g) refer to the total amount of the composition and wherein the composition is phosphate-free.

40

3. A dishwashing agent according to one of claims 1 or 2, wherein the crystalline sodium layered silicate of formula (1) is composed of changing percentages of polymorphous phases alpha, beta and delta.

4. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 3, wherein $1,9 \leq x \leq 2,2$.

45

5. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 4, wherein this contains crystalline sodium layered silicate of formula (1) in the form of granules as well as co-granules comprising crystalline sodium layered silicate of formula (1) and sparingly soluble metal carbonate.

50

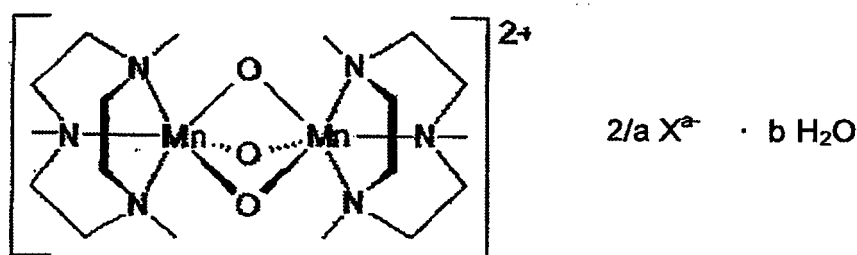
6. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 5, wherein this contains crystalline disodium-disilicates $Na_2Si_2O_5 \cdot y H_2O$ with y being from 0 to 2.

7. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 6, wherein this contains crystalline sodium layered silicates having a content of beta-disodium-disilicate between 70 and 100 % by weight.

55

8. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 7, wherein this contains crystalline sodium layered silicates having a content of delta-disodium-disilicate between 80 and 100 % by weight.

9. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 5, wherein this contains crystalline sodium layered silicates, which comprise 1 to 40 % by weight of an alpha-disodium-disilicate, 0 to 50 % by weight of a beta-disodium-disilicate, 50 to 98 % by weight of a delta-disodium-disilicate and 0 to 40 by weight of amorphous fractions, preferably 7 to 21 % by weight of alpha-disodium-disilicate, 0 to 12 % by weight of beta-disodium-disilicate, 65 to 95 % by weight of delta-disodium-disilicate and 0 to 20 % by weight of amorphous fractions.
10. A dishwashing agent according to one of claims 1 or 3 to 9, wherein component a) besides the crystalline sodium layered silicate of formula (1) in addition contains builders selected from methylglycine-diacetic acid or its salts, sodium polyphosphate and/or sodium citrate.
11. A dishwashing agent according to one of claims 1 or 3 to 10, wherein X stands for PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , and preferably for PF_6^- .
12. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 11, wherein this contains the bleaching catalyst bis (N,N',N"-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-trioxo-dimanganese (IV) di(hexafluorophosphate) monohydrate.
13. Composition according to claim 1, wherein this is phosphate-free.
14. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 13, wherein this contains one or more bleaching agents selected from the group consisting of sodium perborate (monohydrate and tetrahydrate) and sodium percarbonate.
15. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 14, wherein this contains acylated alkylene diamines, preferably tetraacetylenediamine (TAED), acylated glykoluriles, preferably tetraacetylglykolurile (TAGU), acylated triazine derivatives, preferably 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated phenylsulfonates, preferably nonanoyl-, isononanoyl- or lauroyloxybenzene-sulfonate (NOBS, ISONOBS or LOBS) or amido-derivatives thereof, preferably NACA OBS), acylated hydroxycarboxylic acids, preferably acetyl salicylic acid or nonanoyloxy benzoic acid (NOBA) and decanoyloxy benzoic acid (DOBA).
16. A dishwashing agent according to claim 15, wherein this contains acylated alkylene diamines, preferably tetraacetyl ethylene diamine (TAED).
17. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 16, wherein this contains TAED and one of the bleaching catalysts according to formula (2)



formula (2),

wherein a is 1 or 2, b is a number from 0 to 4, X stands for any mono- to divalent anion, preferably for PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , and especially for PF_6^- , and x stands for a number from 1 to 4, preferably for 1, wherein TAED and bleaching catalysts according to formula (2) are preferably utilised in a mixing ratio between 20 to 1 and 1 to 1.

18. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 17, wherein this contains one or more enzymes selected from proteases, amylases, mannases, lipases, endolases, pectinases, cellulases, pullinases, cutinases or peroxidases.
19. A dishwashing agent according to one of claims 1 to 18, wherein this contains a compound comprising crystalline sodium layered silicate of formula (1) and an acid component, preferably a compound comprising crystalline sodium layered silicate of formula (1) and polycarboxylates as acid component, preferably preferred a compound comprising crystalline sodium layered silicate of formula (1) and a non- or only partially-neutralized homo- or copolymer from acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, polyaspartic acid and/or sugar carboxylic acid as acid component, and

most preferably a crystalline layered sodium disilicate-/copolymer compound based on acrylic acid/maleic acid.

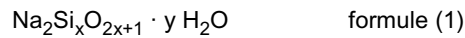
20. Method for cleaning surfaces comprising the contacting of the dishwashing agent according to one of the claims 1 to 19 with water and with the surface to be cleaned, in particular with dishes and glasses, and the interaction of the formed aqueous cleaning liquid with the surface to be cleaned.

21. Use of the composition according to one of claims 1 to 19 as a dishwashing agent, in particular as a machine dishwashing agent.

Revendications

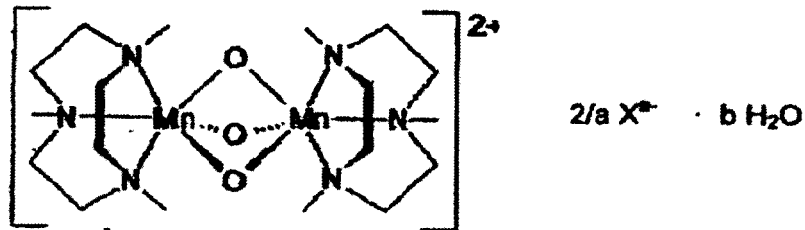
1. Produit vaisselle contenant les composants

a) 10 à 90% en poids d'un ou de plusieurs adjuvants, au moins 10% en poids, par rapport à la quantité totale du ou des adjuvants, étant constitués par du silicate sodique cristallin à couches de formule (1)



dans laquelle x représente un nombre de 1,9 à 4 et y un nombre de 0 à 20,

b) 0,0025 à 2,0000% en poids d'un ou de plusieurs catalyseurs de blanchiment contenant la formule (2)



Formule (2)

dans laquelle a représente 1 ou 2, b représente un nombre de 0 à 4, X représente un anion quelconque monovalent un divalent,

c) 0,1 à 20% en poids d'un ou de plusieurs agents de blanchiment contenant de l'oxygène,

d) 0 à 10% en poids d'un ou de plusieurs activateurs de blanchiment,

e) 1 à 85% en poids d'un ou de plusieurs régulateurs du pH,

f) 0 à 10% en poids d'une ou de plusieurs substances tensioactives,

g) 0 à 5% en poids d'une ou de plusieurs enzymes,

les indications de quantité des composants a) à g) se rapportant à la quantité totale de la composition.

2. Produit vaisselle contenant les composants

a) 10 à 90% en poids d'un ou de plusieurs adjuvants, au moins 10% en poids, par rapport à la quantité totale du ou des adjuvants, étant constitués par du silicate sodique cristallin à couches de formule (1)



dans laquelle x représente un nombre de 1,9 à 4 et y un nombre de 0 à 20,

b) 0,0025 à 2,0000% en poids d'un ou de plusieurs catalyseurs de blanchiment contenant de l'α-oxalate de manganèse dihydraté,

c) 0,1 à 20% en poids d'un ou de plusieurs agents de blanchiment contenant de l'oxygène,

d) 0 à 10% en poids d'un ou de plusieurs activateurs de blanchiment,

e) 1 à 85% en poids d'un ou de plusieurs régulateurs du pH,

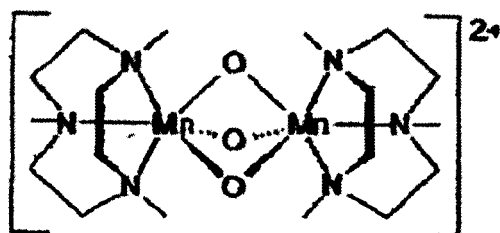
f) 0 à 10% en poids d'une ou de plusieurs substances tensioactives,

g) 0 à 5% en poids d'une ou de plusieurs enzymes,

EP 3 068 859 B1

les indications de quantité des composants a) à g) se rapportant à la quantité totale de la composition et la composition étant exempte de phosphates.

- 5 3. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le silicate sodique cristallin à couches de la formule (1) est composé de proportions variables, en pour cent, de phases polymorphes alpha, bêta et delta.
4. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** $1,9 \leq x \leq 2,2$.
- 10 5. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient du silicate sodique cristallin à couches de formule (1) sous forme granulée ainsi que des cogranulats, contenant le silicate sodique cristallin à couches de formule (1) et du carbonate métallique peu soluble.
- 15 6. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** qu'il contient des disilicates disodiques cristallins $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ où y vaut 0 à 2.
7. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient des silicates sodiques cristallins à couches qui présentent une teneur de 70 à 100% en poids de bêta-disilicate disodique.
- 20 8. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient des silicates sodiques cristallins à couches qui présentent une teneur de 80 à 100% en poids de delta-disilicate disodique.
- 25 9. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient des silicates sodiques cristallins à couches, qui contiennent 1 à 40% en poids d'alpha-disilicate disodique, 0 à 50% en poids de bêta-disilicate disodique, 50 à 98% en poids de delta-disilicate disodique et 0 à 40% en poids de proportions amorphes, en particulier 7 à 21% en poids d'alpha-disilicate disodique, 0 à 12% en poids de bêta-disilicate disodique, 65 à 95% en poids de delta-disilicate disodique et 0 à 20% en poids de proportions amorphes.
- 30 10. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3 à 9, **caractérisé en ce que** le composant a) contient, outre le silicate sodique cristallin à couches de formule (1), en plus des adjuvants choisis parmi l'acide méthylglycinediacétique ou ses sels, le polyphosphate sodique et/ou le citrate sodique.
- 35 11. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3 à 10, **caractérisé en ce que** X représente PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} et en particulier PF_6^- .
- 40 12. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** contient le catalyseur de blanchiment di(hexafluorophosphate) de bis-(N,N',N"-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane)-trioxo-dimanganèse (IV) monohydraté.
- 45 13. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** est exempte de phosphate.
14. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'il** contient un ou plusieurs agents de blanchiment choisis dans le groupe constitué par le perborate sodique (monohydraté et tétrahydraté) et le percarbonate sodique.
- 50 15. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'il** contient des alkylènediamines acylées, en particulier la tétraacétyléthylènediamine (TAED), des glycoluriles acylés, en particulier le tétraacétylglycolurile (TAGU), des dérivés triaziniques acylés, en particulier la 1,5-diacétyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), les phénylesulfonates acylés, en particulier le nonanoylsulfonate, l'isononanoylsulfonate ou le lauroyloxybenzènesulfonate (NOBS, ISONOBS ou LOBS) ou leurs dérivés amido, en particulier NACA OBS, des acides hydroxycarboxyliques acylés, en particulier l'acide acétylsalicylique ou l'acide nonanoyloxybenzoïque (NO-BA) et l'acide décanoyloxybenzoïque (DOBA).
- 55 16. Produit vaisselle selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'il** contient des alkylènediamines acylées, en particulier la tétraacétyléthylènediamine (TAED).
17. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'il** contient du TAED et un des catalyseurs de blanchiment selon la formule (2)



Formule (2)

dans laquelle a représente 1 ou 2, b représente un nombre de 0 à 4, X représente un anion quelconque monovalent un divalent, de préférence PF_6^- , CH_3COO^- , Cl^- , SO_4^{2-} et en particulier PF_6^- , et x représente un nombre de 1 à 4, de préférence 1, le TAED et les catalyseurs de blanchiment selon la formule (2) étant de préférence utilisés dans un rapport de mélange de 20:1 à 1:1.

18. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'il** contient une ou plusieurs enzymes choisies parmi les protéases, les amylases, les mannases, les lipases, les endolases, les pectinases, les cellulases, les pullinases, les cutinases ou les peroxydases.
19. Produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce qu'il** contient un compound contenant du silicate sodique cristallin à couches de formule (1) et un composant acide, de préférence un compound contenant du silicate sodique cristallin à couches de formule (1) et des polycarboxylates comme composant acide, de manière particulièrement préférée un compound contenant du silicate sodique cristallin à couches de formule (1) et un homopolymère ou un copolymère non neutralisé ou seulement partiellement neutralisé de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, de l'acide maléique, du poly(acide aspartique) et/ou d'un acide carboxylique de sucre comme composant acide et en particulier un compound disilicate sodique cristallin à couches/copolymère à base d'acide acrylique/acide maléique.
20. Procédé pour nettoyer des surfaces comprenant la mise en contact du produit vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 avec de l'eau et avec la surface à nettoyer, en particulier avec de la vaisselle et des verres, et l'action du liquide de nettoyage aqueux qui s'est formé sur la surface à nettoyer.
21. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comme produit vaisselle, en particulier comme produit de lave-vaisselle.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 906407 B1 [0005]
- EP 1113070 A2 [0005]
- EP 0164514 A1 [0010] [0015] [0021] [0022] [0023]
- WO 9108171 A1 [0012]
- JP 4238809 A [0012]
- JP 4260610 A [0012]
- WO 2007101622 A1 [0024]
- WO 9209526 A1 [0030]
- US 5417951 A [0030]
- DE 4102743 A1 [0030]
- WO 9213935 A1 [0030]
- WO 0009444 A1 [0031]
- EP 0550048 A1 [0032]
- EP 0630855 A1 [0032]
- WO 9316110 A1 [0036]
- WO 9218542 A1 [0036]
- EP 0232202 A2 [0036]
- DE 4221381 [0036]
- DE 4300772 [0036]
- DE 4303320 A1 [0036]
- DE 4417734 A1 [0036]
- DE 4443177 A [0056]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. SOLEIMANNEJAD et al.** *Acta Cryst.*, 2007, vol. E63, m 2389-m 2390 [0043]