

(19)



(11)

EP 2 768 935 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.11.2017 Patentblatt 2017/46

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12762614.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/069040

(22) Anmeldetag: **27.09.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/056965 (25.04.2013 Gazette 2013/17)

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

FORMULATIONS, USE THEREOF AS OR TO PRODUCE DISHWASHING DETERGENTS, AND PRODUCTION THEREOF

FORMULATIONS, LEUR UTILISATION COMME DÉTERGENTS POUR VAISSELLE OU POUR LA FABRICATION DE DÉTERGENTS POUR VAISSELLE, ET LEUR PRÉPARATION

(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

- **HARTMANN, Markus**
67434 Neustadt (DE)
- **WEBER, Heike**
68239 Mannheim (DE)

(30) Priorität: **19.10.2011 EP 11185825**
21.02.2012 EP 12156369

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.2014 Patentblatt 2014/35

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2010/020765 DE-A1- 10 104 469
US-B1- 6 964 943

- (72) Erfinder:
- **HUEFFER, Stephan**
67063 Ludwigshafen (DE)
 - **GARCIA MARCOS, Alejandra**
67063 Ludwigshafen (DE)

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

EP 2 768 935 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 Formulierungen, die frei sind von Phosphaten und Polyphosphaten, und die enthalten

- 5
 (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten,
 (B) mindestens ein Ethylenimin-Homopolymer,
 (C) Natriumcitrat und
 (D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetallpersulfat.
 10

[0002] 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 Geschirrspülen.

15 **[0003]** 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 **[0004]** Glaskorrosion kommt nicht nur durch mechanische Effekte zustande, beispielsweise durch Aneinanderreiben 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 die optischen und somit die ästhetischen Eigenschaften nachteilig verändert.

25 **[0005]** 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 Aufrauung, die das betreffende Glas unästhetisch aussehen lassen. Derartige Effekte werden insgesamt auch unterteilt in irisierende Verfärbung, Riefenbildung sowie flächen- und ringförmige Trübungen.

30 **[0006]** 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.

[0007] 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. Die Glaskorrosion, insbesondere die Linienkorrosion und die Trübung, wird aber in vielen Fällen noch nicht ausreichend verzögert oder verhindert.

35 **[0008]** 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.
 40

[0009] Dementsprechend wurden die eingangs definierten Formulierungen gefunden, kurz auch erfindungsgemäße Formulierungen genannt.

[0010] Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten

- 45 (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.

50 **[0011]** 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+} , bevorzugt Na^+ , K^+ , oder organische Kationen, bevorzugt mit einem oder mehreren organischen Resten substituiertes Ammonium, insbesondere Triethanolammonium, N,N-Diethanolammonium, N-Mono- C_1 - C_4 -alkyldiethanolammonium, beispielsweise N-Methyl-diethanolammonium oder N-n-Butyldiethanolammonium, und N,N-Di- C_1 - C_4 -alkylethanolammonium.

55 **[0012]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Verbindung (A) aus Derivaten von Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten, beispielsweise aus Methyl- oder Ethylestern.

[0013] Unter Aminocarboxylaten (A) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Nitrotriessigsäure und solche organischen Verbindungen verstanden, die eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, die eine oder zwei CH_2 -COOH-Gruppen

pen 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 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppen aufweisen, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein kann bzw. können.

[0014] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Aminocarboxylate (A) aus solchen organischen Verbindungen, die eine sekundäre Aminogruppe aufweisen, die eine oder zwei $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$ -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 $\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppe aufweisen, die - wie vorstehend erwähnt - partiell oder vollständig neutralisiert sein können.

[0015] Bevorzugte Polyaminocarboxylate (A) sind gewählt aus 1,2-Diaminoethantetraessigsäure, Tetraacetylmethylen-diamin, Tetraacetylhexylendiamin, Iminodisuccinat (IDS), Diethylentriaminpentaacetat (DTPA), Hydroxyethylendiamintriacetat (HEDTA), und ihre jeweiligen Salze, besonders bevorzugt Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze.

[0016] 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 $\text{CH}_2\text{-COOH}$ -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.

[0017] 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.

[0018] Erfindungsgemäße Formulierung enthält weiterhin (B) mindestens ein Homopolymer von Ethylenimin, zusammen kurz auch Polyethylenimin (B) genannt.

[0019] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung weist Polyethylenimin (B) 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.

[0020] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyethylenimin (B) 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).

[0021] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Polyethylenimine (B) aus hochverzweigten Polyethylenimininen. Hochverzweigte Polyethylenimine (B) 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:

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

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

[0022] Als hochverzweigte Polyethylenimine (B) gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyethylenimine (B) 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.

[0023] Als dendrimere Polyethylenimine (B) gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyethylenimine (B) mit einem strukturell und molekular einheitlichen Aufbau.

[0024] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Polyethylenimin (B) um hochverzweigte Polyethylenimine (Homopolymere) mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 600 bis 75.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 800 bis 25.000 g/mol.

[0025] Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei Polyethylenimin

(B) 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.

[0026] Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten weiterhin Natriumcitrat (C). Dabei umfasst der Begriff Natriumcitrat das Mono- und bevorzugt das Dinatriumsalz mit. Natriumcitrat kann als wasserfreies Salz oder als Hydrat, beispielsweise als Dihydrat eingesetzt werden.

[0027] Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten weiterhin

(D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetallpersul-

fat, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch "Bleichmittel (D)" genannt.

[0028] Bevorzugte Bleichmittel (D) sind gewählt aus Natriumperborat, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat oder als Tetrahydrat oder so genanntes Dihydrat, Natriumpercarbonat, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat, und Natriumpersulfat, wobei der Begriff "Persulfat" jeweils das Salz der Persäure H₂SO₅ sowie das Peroxodisulfat mit umfasst.

[0029] Dabei kann es sich bei den Alkalimetallsalzen jeweils auch um Alkalimetallhydrogencarbonat, Alkalimetallhydrogenperborat und Alkalimetallhydrogenpersulfat handeln. Bevorzugt sind jedoch jeweils die Dialkalimetallsalze.

[0030] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen

[0031] insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Verbindung (A), bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, insgesamt 0,05 bis 2 Gew.-% Homopolymer von Ethylenimin (B), bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, 1 bis 50 Gew.-% Natriumcitrat (C), bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bestimmt als wasserfreies Natriumcitrat, insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D), gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetallpersulfat.

bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

[0032] 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.

[0033] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße Formulierung 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Summe aller Feststoffe der betreffenden Formulierung.

[0034] Erfindungsgemäße Formulierung ist 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.

[0035] 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, bestimmt nach der Leach-Methode.

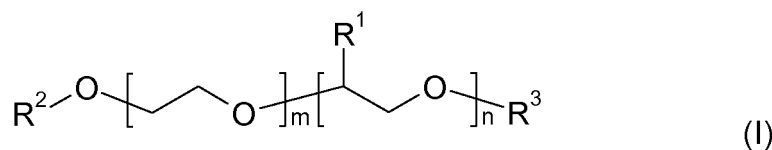
[0036] Als "Schwermetalle" gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Metalle mit einer spezifischen Dichte von mindestens 6 g/cm³. Insbesondere gelten als Schwermetalle Edelmetalle sowie Zink, Wismut, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Cadmium und Chrom.

[0037] Vorzugsweise enthält erfindungsgemäße Formulierung keine messbaren Anteile an Zink- und Wismutverbindungen, also beispielsweise weniger als 1 ppm.

[0038] 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, ein oder mehrere Bleichmittel, einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, einen oder mehrere Bleichaktivatoren, einen oder mehrere Bleichmittelstabilisatoren, einen oder mehrere 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.

[0039] 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 Multiblockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid und Umsetzungsprodukte von Sorbitan mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Alkylglycoside und sogenannte Aminoxide.

[0040] Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

EP 2 768 935 B1

R¹ gewählt aus linearem C₁-C₁₀-Alkyl, bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

R² gewählt aus C₈-C₂₂-Alkyl, beispielsweise n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ oder n-C₁₈H₃₇,

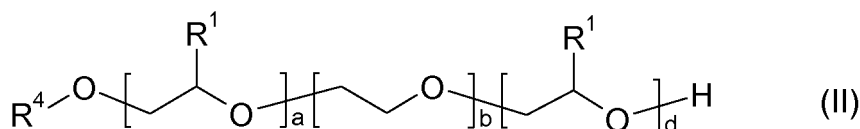
5 R³ gewählt aus C₁-C₁₀-Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl oder iso-Decyl,

10 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.

[0041] Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um Blockcopolymeren oder statistische Copolymeren handeln, bevorzugt sind Blockcopolymeren.

[0042] Andere bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

15



20

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

25 R¹ gleich oder verschieden und gewählt aus linearem C₁-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.

a eine Zahl im Bereich von 1 bis 6,

30

b ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 20,

c ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 25.

35 **[0043]** Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (II) um Blockcopolymeren oder statistische Copolymeren handeln, bevorzugt sind Blockcopolymeren.

[0044] 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 nicht-ionischer Tenside findet man in EP-A 0 851 023 und in DE-A 198 19 187.

40

[0045] Es können auch Gemische mehrerer verschiedener nicht-ionischer Tenside enthalten sein.

[0046] Beispiele für anionische Tenside sind C₈-C₂₀-Alkylsulfate, C₈-C₂₀-Alkylsulfonate und C₈-C₂₀-Alkylethersulfate mit einer bis 6 Ethylenoxideinheiten pro Molekül.

45

[0047] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäße Formulierung im Bereich von 3 bis 20 Gew.-% Tensid enthalten.

[0048] Erfindungsgemäße Formulierungen können ein oder mehrere Enzyme enthalten. Beispiele für Enzyme sind Lipasen, Hydrolasen, Amylasen, Proteasen, Cellulasen, Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen.

[0049] Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise bis 5 Gew.-% Enzym enthalten, bevorzugt sind 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamten Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Formulierung.

50

[0050] Erfindungsgemäße Formulierungen können über Natriumcitrat hinaus 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 α-Na₂Si₂O₅, β-Na₂Si₂O₅, und δ-Na₂Si₂O₅, weiterhin Fettsäuresulfonate, α-Hydroxypropionsäure, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Alkyl- und Alkenyldisuccinate, Weinsäurediacetat, Weinsäuremonoacetat, oxidierte Stärke, und polymere Builder, beispielsweise Polycarboxylate und Polyasparaginsäure.

55

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Builder aus Polycarboxylaten, beispielsweise Alkalimetallsalze von (Meth)acrylsäurehomo- oder (Meth)acrylsäurecopolymeren.

[0052] 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.

[0053] Es können auch Copolymere aus mindestens einem Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Mono- bzw. C_4 - C_{10} -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.

[0054] 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 pro Molekül.

[0055] 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. Polyalkylenglykole können dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

[0056] 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-Methacrylamido-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.

[0057] Besonders bevorzugte Phosphonatgruppen-haltige Monomere sind die Vinylphosphonsäure und ihre Salze.

[0058] Darüber hinaus können auch amphotere Polymere als Builder eingesetzt werden.

[0059] Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von insgesamt 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt bis 20 Gew.-% Builder enthalten.

[0060] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Formulierungen einen oder mehrere Cobuilder enthalten.

[0061] 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-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.

[0062] 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.

[0063] Erfindungsgemäße Formulierungen neben Bleichmittel (D) ein oder mehrere Chlor-haltige Bleichmittel enthalten.

[0064] 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.

[0065] Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von 3 bis 10 Gew.-% Chlor-haltiges Bleichmittel enthalten.

[0066] 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 carbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Ksmplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0067] 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 (Trimethylammonium-

acetonitrilsalze) enthalten.

[0068] 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.

[0069] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen insgesamt im Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

[0070] Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Gerüststoffe enthalten, beispielsweise Natriumsulfat.

[0071] Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Entschäumer enthalten, gewählt beispielsweise aus Silikonölen und Paraffinölen.

[0072] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen insgesamt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Entschäumer.

[0073] Erfindungsgemäße Formulierungen können Phosphonsäure oder ein oder mehrere Phosphonsäurederivate enthalten, beispielsweise Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure.

[0074] 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.

[0075] 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 Gegenstands 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.

[0076] Oberfläche aus Glas kann dekoriert, beispielsweise gefärbt oder bedruckt, oder nicht dekoriert sein.

[0077] Unter dem Begriff "Glas" werden beliebige Gläser subsumiert, beispielsweise Bleiglas und insbesondere Kaltnatronglas, Kristallglas und Borosilikatgläser.

[0078] Vorzugsweise handelt es sich bei maschineller Reinigung um ein Spülen mit einer Spülmaschine (englisch: automatic dishwashing).

[0079] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung zur maschinellen Reinigung von Trinkgläsern, gläsernen Vasen und Glasgefäßen zum Kochen ein.

[0080] 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.

[0081] 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.

[0082] Weiterhin kann man beobachten, dass erfindungsgemäße Formulierungen bei der Verwendung zum Spülen von Geschirr und Küchenutensilien und Glasoberflächen eine sehr gute Bleichwirkung aufweisen.

[0083] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen, wie in Anspruch 12 definiert. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man, bevor man das Wasser zumindest teilweise entfernt, mit einem oder mehreren weiteren Inhaltsstoffen (E) für erfindungsgemäße Formulierung vermischen, beispielsweise mit einem oder mehreren Tenside, einem oder mehreren Enzymen, einem oder mehreren Buildern, einem oder mehreren Cobuildern, insbesondere Phosphor-freiem Builder, einem oder mehreren Alkaliträgern, einem oder mehreren Bleichmitteln, einem oder mehreren Bleichkatalysatoren, einem oder mehreren Bleichaktivatoren, einem oder mehreren Bleichmittelstabilisatoren, einem oder mehreren Entschäumern, einem oder mehreren Korrosionsinhibitoren, einem oder mehreren Gerüststoffen, mit Puffer oder Farbstoff.

[0084] In einer Ausführungsform geht man so vor, dass man das Wasser ganz oder teilweise, beispielsweise bis zu einer Restfeuchte im Bereich von null bis 5 Gew.-% aus erfindungsgemäßer Formulierung entfernt, indem man es verdampft, insbesondere durch Sprühtrocknung, Sprühgranulierung oder Kompaktierung.

[0085] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man das Wasser, ganz oder teilweise, bei einem

Druck im Bereich von 0,3 bis 2 bar.

[0086] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man das Wasser, ganz oder teilweise, bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 220°C.

[0087] Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann man erfindungsgemäße Formulierungen leicht erhalten.

[0088] 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.

[0089] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele verdeutlicht.

[0090] 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.

I. Herstellung erfindungsgemäßen Formulierungen

I.1 Herstellung von Basismischungen

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

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 (C.1)	5	22,5	30
HEDP	0,5	0,5	0,5

Alle Mengeangaben in g

[0091] Abkürzungen:

MGDA: Methylglycindiessigsäure als Trinatriumsalz

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

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

I.2 Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen

[0092] In einem 100-ml-Becherglas legte man 20 ml destilliertes Wasser vor und gab nacheinander unter Rühren zu:

Polyethylenimin (B.1), (B.2), (B.3), (B.4) oder (B.5) gemäß Tabelle 2 (oder 3)

[0093] 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.

[0094] Man erhielt erfindungsgemäße Formulierungen, die man gemäß Tabelle 2 (bzw. 3) testete. Zur Herstellung von Vergleichsformulierungen ging man analog vor, ließ jedoch das Polyethylenimin (B) weg oder verwendete ein Copolymer von Ethylenimin.

[0095] Wenn man beim Test Geschirrspüler mit Dauerläufer (oder beim Immersionstest) die entsprechenden Anteile Basismischung getrennt von wässriger Lösung von (A.1), (B), (C.1) oder (D.1) 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.

5

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

(B.2): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 2.000 g/mol, DB 0,64

(B.3): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 5.000 g/mol, DB 0,67

(B.4): Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 25.000 g/mol, DB 0,7

10 (B.5) Polyethylenimin-Homopolymer, M_w 750.000 g/mol, DB 0,69

(B.6) Polyethylenimin, ethoxiliert

(B.7) Polyethylenimin, carboxymethyliert, Natriumsalz, Funktionalisierung 80 mol-% der primären Aminogruppen, M_w 50.000 g/mol (nach Carbomethoxylierung)

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

[0096] Die Prüfung von erfindungsgemäßen Formulierungen und Vergleichsformulierungen erfolgte wie folgt.

20 II.1 Prüfmethode Geschirrspüler mit Dauerläufer

[0097]

Geschirrspüler: Miele G 1222 SCL

25 Programm: 65°C (mit Vorspülen)

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

[0098] Zum Reinigen wurden die Gläser wurden im 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), Basismischung (einschließlich (C.1) und (D.1) und gegebenenfalls (B) 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.

30

[0099] 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.

35

[0100] 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.

40 II.2 Prüfmethode Immersionstest

Geräte:

[0101] Edelstahltopf (Volumen ca. 6 Liter) mit Deckel mit Loch für Kontaktthermometer Gitterbodeneinsatz mit Halterung für den Edelstahltopf

45

Magnetrührer mit Rührstäbchen, Kontaktthermometer, Gummistopfen mit Loch

[0102] Versuchsbedingungen:

Temperatur: 75°C

50 Zeit: 72 Stunden

5 Liter destilliertes Wasser oder Wasser mit definierter Wasserhärte ("Härtewasser")

[0103] Als Prüfkörper setzte man je ein Sektkglas und ein Schnapsglas der Fa. Libbey (NL), ein, Material: Kalk-Soda-Gläser.

55 **[0104]** Versuchsdurchführung:

Zunächst spülte man zum Zwecke der Vorbehandlung die Prüfkörper in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (Bosch SGS5602) mit einem 1 g Tensid ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) und 20 g Zitronensäure, um eventuelle Ver-

EP 2 768 935 B1

unreinigungen zu entfernen. Man trocknete die Prüfkörper, bestimmte ihr Gewicht und fixierte sie auf dem Gitterbodeneinsatz.

5 **[0105]** 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 benenfalls (B),
10 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 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.

15 **[0106]** 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 ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) und 20 g Zitronensäure, erneut mit dem 55°C-Programm, um eventuelle Ablagerungen zu entfernen.

20 **[0107]** Zur Beurteilung des gravimetrischen Abtrags wurden die trockenen Prüfkörper gewogen. Anschließend erfolgte die visuelle Beurteilung der Prüfkörper. Hierbei beurteilte man die Oberfläche der Prüfkörper hinsichtlich Linienkorrosion (Glasriefen) und Trübungskorrosion (flächenartige Trübung).

[0108] Die Bewertungen erfolgten nach folgendem Schema.

[0109] Linienkorrosion:

25 L5: keine Linien zu erkennen
L4: in sehr wenigen Bereichen geringe Linienbildung, feine Linienkorrosion
L3: in einigen Bereichen Linienkorrosion
L2: in mehreren Bereichen Linienkorrosion
L1: Stark ausgeprägte Linienkorrosion

30 **[0110]** Glastrübung

T5: keine Trübung zu erkennen
T4: in sehr wenigen Bereichen geringe Trübung
T3: in einigen Bereichen Trübungen
35 T2: in mehreren Bereichen Trübungen
T1: Stark ausgeprägte Trübung über fast die ganze Glasoberfläche

[0111] Bei der Abmusterung wurden auch Zwischennoten (z.B. L3-4) zugelassen.

40 **[0112]** 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.

45

50

55

Tabelle 2: Ergebnisse der Tests mit Geschirrspüler (Dauerläufer)

Beispiel Nr.	Basismischung: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	Gewichtsverlust Sektglas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektglas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
V-1	Basis-3: 21,25	3,75	-	42,60	22,70	L1-2, T1-2	L2, T2
2	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.2)	11	7	L3-4, T4-5	L4, T4-5
3	Basis-3: 21,25	3,75	15 (B.2)	13	8	L3, T4-5	L3-4, T4-5
4	Basis-2: 19,37	5,63	30 (B.2)	14	8	L3, T4-5	L3-4, T4-5
5	Basis-2: 19,37	5,63	15 (B.2)	17	10	L3, T4-5	L2-3, T4-5
6	Basis-1: 15,0	10,0	30 (B.2)	21	12	L2-3, T4-5	L2-3, T4
7	Basis-1: 15,0	10,0	15 (B.2)	23	14	L2-3, T4	L2-3, T4
8	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.1)	9	6	L4, T5	L4, T5
9	Basis-3: 21,25	3,75	15 (B.1)	12	9	L3-4, T5	L4, T4-5

Tabelle 3: Immersionstests

Beispiel Nr.	Basismischung: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	Gewichtsverlust Sektglas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektglas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
V-1	Basis-3: 21,25	3,75	--	167	98	L2, T2	L2, T2
2	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.5)	148	92	L2-3, T2-3	L2, T2-3
3	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.4)	100	55	L3, T4-5	L3, T4-5
4	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.3)	70	38	L3, T4-5	L3-4, T4-5
5	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.2)	62	33	L3-4, T5	L4, T4-5
6	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.1)	58	31	L3-4, T5	L4, T5
V-7	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.6)	152	89	L2-3, T2-3	L2, T2-3
V-8	Basis-3: 21,25	3,75	30 (B.7)	122	75	L2-3, T3-4	L2, T3-4
9	Basis-3: 21,25	3,75	7,5 (B.1)	73	40	L2-3, T4-5	L2, T4-5
10	Basis-3: 21,25	3,75	12 (B.1)	68	39	L2-3, T4-5	L2-3, T4-5
11	Basis-3: 21,25	3,75	16,5 (B.1)	63	35	L3, T4-5	L3, T4-5
12	Basis-3: 21,25	3,75	24 (B.1)	60	33	L3-4, T5	L4, T4-5

Patentansprüche

1. Formulierung, die frei ist von Phosphaten und Polyphosphaten, enthaltend
- 5 (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten, und
 (B) mindestens ein Ethylenimin-Homopolymer,
 (C) Natriumcitrat und
 (D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetall-
 persulfat.
- 10 2. Formulierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man (B) wählt aus linearen und verzweigten Homopolymeren von Ethylenimin.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Schwermetallgehalt unter 0,05 ppm aufweist, bezogen auf den Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.
- 15 4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie man Verbindung (A) wählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Nitrilotriessigsäure und Glutaminsäurediacetat sowie deren Salzen und Deriva-
 ten.
- 20 5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bei Zimmertemperatur fest ist.
6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
- 25 7. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie enthält:
 insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Verbindung (A),
 insgesamt im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-% Ethylenimin-Homopolymer (B),
 30 im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Natriumcitrat (C) und
 insgesamt im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-% Verbindung (D),
 bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.
8. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Spülen von Geschirr und Küchenutensilien.
- 35 9. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Spülen von Gegenständen, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, welches dekoriert oder nicht dekoriert sein kann.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Spülen um ein Spülen mit einer Spülmaschine handelt.
- 40 11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man mindestens eine Formu-
 lierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Spülen von Trinkgläsern, gläsernen Vasen und Glasgefäßen zum
 Kochen einsetzt.
- 45 12. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 man
 (A) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Aminocarboxylaten und Polyaminocarboxylaten.
 50 (B) mindestens ein Ethylenimin-Homopolymer,
 (C) Natriumcitrat und
 (D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetall-
 persulfat,
- 55 und gegebenenfalls weitere Komponenten in einem oder mehreren Schritten miteinander in Gegenwart von Wasser
 vermischt und anschließend das Wasser entfernt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Wasser durch Sprühtrocknung entfernt.

Claims

1. A formulation which is free from phosphates and polyphosphates, comprising
 - (A) at least one compound selected from aminocarboxylates and polyaminocarboxylates, and
 - (B) at least one ethyleneimine homopolymer,
 - (C) sodium citrate and
 - (D) at least one compound selected from alkali metal percarbonate, alkali metal perborate and alkali metal persulfate.
2. The formulation according to claim 1, wherein (B) is selected from linear and branched homopolymers of ethyleneimine.
3. The formulation according to claim 1 or 2, which has a heavy metal content below 0.05 ppm, based on the solids content of the formulation in question.
4. The formulation according to any one of claims 1 to 3, wherein compound (A) is selected from methylglycine diacetate (MGDA), nitrilotriacetic acid and glutamic acid diacetate, and salts and derivatives thereof.
5. The formulation according to any one of claims 1 to 4, which is solid at room temperature.
6. The formulation according to any one of claims 1 to 5, which comprises in the range from 0.1 to 10% by weight of water.
7. The formulation according to any one of claims 1 to 6, which comprises:
 - in total in the range from 1 to 50% by weight of compound (A),
 - in total in the range from 0.05 to 2% by weight of ethyleneimine homopolymer (B),
 - in the range from 1 to 50% by weight of sodium citrate (C) and
 - in total in the range from 0.5 to 15% by weight of compound (D),
 based in each case on the solids content of the formulation in question.
8. The use of formulations according to any one of claims 1 to 7 for washing dishes and kitchen utensils.
9. The use of formulations according to any one of claims 1 to 7 for washing objects which have at least one surface made of glass, which may be decorated or undecorated.
10. The use according to claim 8 or 9, wherein the washing is washing using a dishwasher.
11. The use according to any one of claims 8 to 10, wherein at least one formulation according to any one of claims 1 to 7 for washing drinking glasses, glass vases and glass vessels for cooking is used.
12. A process for producing formulations according to any one of claims 1 to 7, wherein
 - (A) at least one compound selected from aminocarboxylates and polyaminocarboxylates,
 - (B) at least one ethyleneimine homopolymer,
 - (C) sodium citrate and
 - (D) at least one compound selected from alkali metal percarbonate, alkali metal perborate and alkali metal persulfate,
 and optionally further components are mixed in one or more steps with one another in the presence of water and then the water is removed.
13. The process according to claim 12, wherein the water is removed by spray-drying.

Revendications

1. Formulation, qui est exempte de phosphates et de polyphosphates, contenant :

EP 2 768 935 B1

- (A) au moins un composé choisi parmi les aminocarboxylates et les polyaminocarboxylates et
(B) au moins un homopolymère d'éthylène-imine,
(C) du citrate de sodium et
(D) au moins un composé choisi parmi un percarbonate de métal alcalin, un perborate de métal alcalin et un persulfate de métal alcalin.

5

2. Formulation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** (B) est choisi parmi les homopolymères linéaires et ramifiés d'éthylène-imine.

10

3. Formulation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** présente une teneur en métaux lourds inférieure à 0,05 ppm, par rapport à la teneur en solides de la formulation en question.

15

4. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le composé (A) est choisi parmi le diacétate de méthylglycine (MGDA), l'acide nitrilotriacétique et le diacétate de l'acide glutamique, ainsi que leurs sels et dérivés.

5. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** est solide à température ambiante.

20

6. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'elle** contient dans la plage allant de 0,1 à 10 % en poids d'eau.

7. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient :

25

- au total dans la plage allant de 1 à 50 % en poids du composé (A),
au total dans la plage allant de 0,05 à 2 % en poids de l'homopolymère d'éthylène-imine (B),
dans la plage allant de 1 à 50 % en poids de citrate de sodium (C) et
au total dans la plage allant de 0,5 à 15 % en poids du composé (D),
à chaque fois par rapport à la teneur en solides de la formulation en question.

30

8. Utilisation de formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le lavage de la vaisselle et d'ustensiles de cuisine.

35

9. Utilisation de formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le lavage d'articles qui comprennent au moins une surface en verre, qui peut être décorée ou non décorée.

10. Utilisation selon la revendication 8 ou 9, **caractérisée en ce que** le lavage est un lavage avec une machine à laver.

40

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisée en ce qu'au moins** une formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 est utilisée pour le lavage de verres, de vases en verre et de récipients en verre pour la cuisine.

12. Procédé de fabrication de formulations selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**

45

- (A) au moins un composé choisi parmi les aminocarboxylates et les polyaminocarboxylates et
(B) au moins un homopolymère d'éthylène-imine,
(C) du citrate de sodium et
(D) au moins un composé choisi parmi un percarbonate de métal alcalin, un perborate de métal alcalin et un persulfate de métal alcalin,

50

et éventuellement d'autres composants sont mélangés les uns avec les autres en une ou plusieurs étapes en présence d'eau, puis l'eau est éliminée.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'eau est éliminée par séchage par pulvérisation.

55

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

- WO 200264719 A [0006]
- WO 2010020765 A [0007]
- EP 0851023 A [0044]
- DE 19819187 A [0044]