

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
31. Oktober 2013 (31.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/160259 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/33 (2006.01) *C11D 11/02* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) *C11D 17/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/058311

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. April 2013 (22.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12165550.0 25. April 2012 (25.04.2012) EP
12168038.3 15. Mai 2012 (15.05.2012) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): **BASF SCHWEIZ AG** [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder: **HÜFFER, Stephan**; Bauernwiesenstraße 19, 67063 Ludwigshafen (DE). **GARCIA MARCOS, Alejandra**; Eschenbachstrasse 52, 67063 Ludwigshafen (DE). **HARTMANN, Markus**; Kastanienweg 24, 67434 Neustadt (DE). **WEBER, Heike**; Dünenweg 3, 68239 Mannheim (DE). **EMMELUTH, Mario**; Auf der Au 2A, 64625 Bensheim (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: FORMULATIONS, USE THEREOF AS OR FOR PRODUCTION OF DISHWASHING DETERGENTS AND PRODUCTION THEREOF

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

(57) Abstract: The present invention relates to formulations comprising (A) at least one aminocarboxylate selected from methylglycine diacetate (MGDA), iminodisuccinic acid (IDS) and glutamic acid diacetate (GLDA) and the salts and derivatives thereof, and (B) at least one alkyleneimine polymer covalently modified with at least one carboxylic acid or at least one derivative of at least one carboxylic acid or at least one derivative of carbonic acid, where up to a maximum of 75 mol% of the nitrogen atoms of the primary and secondary amino groups of the alkyleneimine polymer have been reacted with carboxylic acid or derivative of carboxylic acid or carbonic acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend (A) mindestens ein Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen und Derivaten, und (B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure kovalent modifiziert ist, wobei bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind.

WO 2013/160259 A1

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

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend

- 5 (A) mindestens ein Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodi-
bernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen, und
(B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder min-
destens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlen-
säure kovalent modifiziert ist, wobei bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der pri-
10 mären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw.
Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemä-
ßen Formulierungen und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Geschirrspülmitteln,
15 insbesondere von Geschirrspülmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.

Geschirrspülmittel haben vielerlei Anforderungen zu erfüllen. So haben sie das Geschirr gründ-
lich zu reinigen, sie sollen im Abwasser keine schädlichen oder potenziell schädlichen Substan-
zen aufweisen, sie sollen das Abfließen und Trocknen des Wassers vom Geschirr gestatten,
20 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 die-
sem Zusammenhang die Glaskorrosion zu nennen.

Glaskorrosion kommt nicht nur durch mechanische Effekte zustande, beispielsweise durch An-
einanderreiben von Gläsern oder mechanischen Kontakt der Gläser mit Teilen der Spülmaschi-
ne, 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.

30 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
Aufrauhung, die das betreffende Glas unästhetisch aussehen lassen. Derartige Effekte werden
insgesamt auch unterteilt in irisierende Verfärbung, Riefenbildung sowie flächen- und ringförmige
35 Trübungen.

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

40 WO 2006/108857 offenbart alkoxylierte Polyethylenimine als Zusätze zu Waschmitteln. Bei-
spielhaft werden Waschmittel offenbart, die Zeolithe oder Polyaminocarboxylate wie EDTA oder
Triethylendiaminpentaacetat als Komplexbildner enthalten.

WO 01/96516 schlägt Formulierungen, die alkoxyliertes Polyethylenimin enthalten, zum Reinigen von harten Oberflächen vor. Zum Nachspülen wird gereinigtes Wasser verwendet.

- 5 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.
- 10 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
- 15 Stand der Technik bekannten Nachteile vermeiden. Es bestand weiterhin die Aufgabe, Verwendungen von Formulierungen bereit zu stellen.

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

Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten

- (A) mindestens ein Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen, im Rahmen der vorliegenden Erfindung kurz auch Aminocarboxylat (A) oder auch Verbindung
- 25 (A) genannt.

Bevorzugt wählt man Verbindung (A) als freie Säure, besonders bevorzugt in partiell oder vollständig neutralisierter Form, also als Salz. Als Gegenionen kommen beispielsweise anorganische Kationen, beispielsweise Ammonium, Alkali oder Erdalkali in Frage, bevorzugt Mg^{2+} , Ca^{2+} ,

30 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.

35 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen (A) sind die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze von Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA).

40 Ganz besonders bevorzugt ist Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) bzw. Glutaminsäurediacetat (GLDA) vollständig neutralisiert.

Erfindungsgemäße Formulierungen enthalten weiterhin

- (B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure kovalent modifiziert ist, kurz auch modifiziertes Polyalkylenimin (B) genannt, wobei
5 bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind.

10 Unter Alkylenimin-Polymeren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche polymere Materialien zu verstehen, die durch Homo- oder Copolymerisation von einem bzw. mehreren cyclischen Iminen erhalten werden, oder durch Pfropfung eines (Co)polymers mit mindestens einem cyclischen Imin. Beispiele sind Polyalkylenpolyamine und mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine.

15 Unter Polyalkylenpolyaminen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise solche Polymere verstanden werden, die mindestens sechs Stickstoffatome und mindestens fünf C₂-C₁₀-Alkyleneinheiten, bevorzugt C₂-C₃-Alkylen-einheiten pro Molekül enthalten, zum Beispiel Pentaethylenhexamin, und insbesondere Polyethylenimine.

20 Polyalkylenpolyamin und insbesondere Polyethylenimin kann beispielsweise ein mittleres Molekulargewicht (M_w) von mindestens 300 g/mol haben, bevorzugt liegt das mittlere Molekulargewicht von Alkylenimin-Polymer im Bereich von 500 bis 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 25.000 g/mol, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

25 Polyalkylenpolyamine können in teilweise quaternierter (alkylierter) Form als Alkylenimin-Polymer kovalent modifiziert werden. Geeignete Quaternierungsmittel (Alkylierungsmittel) sind zum Beispiel Alkylhalogenide, insbesondere C₁-C₁₀-Alkylchlorid wie Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, n-Butylchlorid, tert.-Butylchlorid, n-Hexylchlorid, weiterhin Epichlorhydrin, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Benzylchlorid. Falls quaternierte (alkylierte) Polyalkylenpolyamine als Alkylenimin-Polymer kovalent modifiziert werden, beträgt der
30 Grad der Quaternierung (Alkylierung) bevorzugt 1 bis 25, besonders bevorzugt bis zu 20 mol-%, bezogen auf quaternierbare (alkylierbare) N-Atome in Alkylenimin-Polymer.

35 Polyalkylenpolyamine und insbesondere Polyethylenimine können des Weiteren in partiell mit C₂-C₂₂-Epoxiden alkoxylierter Form als Alkylenimin-Polymer kovalent modifiziert sein. Beispiele für geeignete C₂-C₂₂-Epoxyde sind Ethylenoxid, Propylenoxid, n-Hexylenoxid, Styroloxid. Falls teilweise mit C₂-C₂₂-Epoxiden alkoxylierte Polyalkylenpolyamine als Alkylenimin-Polymer kovalent modifiziert werden, beträgt der Grad der Alkoxylierung bevorzugt 1 bis 25, besonders bevorzugt bis zu 20 mol-%, bezogen auf alkoxylierbare N-Atome im betreffenden Alkylenimin-
40 Polymer.

Weiterhin sind mit Ethylenimin gefropften Polyamidoamine als Alkylenimin-Polymere geeignet. Geeignete Polyamidoamine sind zum Beispiel durch Umsetzung von C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren mit Polyalkylenpolyaminen erhältlich, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen von vorstehend genannten Dicarbonsäuren einsetzen, zum Beispiel Mischungen von Adipinsäure und Glutarsäure oder Mischungen von Maleinsäure und Adipinsäure. Bevorzugt setzt man Adipinsäure zur Herstellung von Polyamidoaminen ein. Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit vorstehend genannten Dicarbonsäuren kondensiert werden, sind zum Beispiel Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und bis-Aminopropyl-ethylen-diamin. Vorstehend genannte Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung von Polyamidoamin eingesetzt werden. Die Herstellung von Polyamidoamin erfolgt vorzugsweise in Substanz, kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Die Kondensation von Dicarbonsäure mit Polyalkylenpolyamin erfolgt bei höheren Temperaturen, zum Beispiel im Bereich von 120 bis 220 °C. Das während der Reaktion gebildete Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man im Allgemeinen 0,8 bis 1,4 mol Polyalkylenpolyamin. So erhältliche Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen auf und sind in Wasser löslich.

Mit Ethylenimin gefropfte Polyamidoamine sind dadurch herstellbar, dass man Ethylenimin in Gegenwart von Brönstedt-Säuren oder Lewis-Säuren, zum Beispiel Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluoridetherat, auf oben beschriebenes Polyamidoamin einwirken lässt. Dadurch wird Ethylenimin auf das betreffende Polyamidoamin aufgepfropft. Zum Beispiel kann man pro basischem Stickstoffatom im Polyamidoamin 1 bis 10 Ethylenimineinheiten aufpfropfen, d. h. auf 100 Gewichtsteile Polyamidoamin setzt man etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Bevorzugte Alkylenimin-Polymer ist Polyethylenimin.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyethylenimin 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).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Polyethylenimine aus hochverzweigten Polyethyleniminen. Hochverzweigte Polyethylenimine werden durch ihren hohen Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB) charakterisiert. Der Verzweigungsgrad lässt sich beispielsweise durch ¹³C-NMR-Spektroskopie, vorzugsweise in D₂O, bestimmen und ist wie folgt definiert:

$$DB = D + T/D + T + L$$

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

5

Als hochverzweigte Polyethylenimine gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyethylenimine 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.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Polyethylenimin 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.

Alkylenimin-Polymer wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in kovalent modifizierter Form eingesetzt, und zwar so, dass insgesamt bis maximal 75 mol-%, bevorzugt insgesamt 5 bis 60 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure umgesetzt sind. Bei der Umsetzung (Modifizierung) im Sinne der vorliegenden Anmeldung kann es sich also beispielsweise um eine Alkylierung oder eine Amidierung handeln.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung man wählt man modifiziertes Polyalkylenimin (B) aus Alkylenimin-Polymeren und insbesondere Polyethylenimin,

25

(B1) die umgesetzt sind mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Carbonsäure oder

(B2) die umgesetzt sind mit mindestens einer C_5 - C_{12} -Carbonsäure, die keine ethylenische Doppelbindung aufweist,

(B3) die umgesetzt sind mit mindestens einem Kohlensäureester und

30

(B4) die umgesetzt sind mit Blausäure und Formaldehyd, beispielsweise im Sinne einer Streckersynthese.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte C_3 - C_{10} -Carbonsäuren sind ungesättigte Fettsäuren und vorzugsweise α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_{10} -Carbonsäuren, beispielsweise (E)- oder (Z)-Crotonsäure, Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure. Durch eine Umsetzung mit C_3 - C_{10} -Carbonsäure(n) wird/werden C_3 - C_{10} -Carbonsäure vorzugsweise im Sinne einer Michael-Addition an Stickstoffatome aus NH_2 -Gruppen oder NH -Gruppen aus Alkylenimin-Polymer addiert.

35

Beispiele für C_5 - C_{12} -Carbonsäure, die keine ethylenische Doppelbindung aufweisen, sind Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, n-Oktansäure, n-Dekansäure und Laurinsäure. Durch eine Umsetzung mit C_5 - C_{12} -Carbonsäure(n), die keine ethylenische Doppelbindung aufweisen,

40

wird vorzugsweise eine Amidierung von Stickstoffatomen aus NH_2 -Gruppen oder NH-Gruppen aus Alkylenimin-Polymer ausgeführt.

5 Beispiele für Derivate von C_5 - C_{12} -Carbonsäuren, die keine ethylenische Doppelbindung aufweisen, sind deren Ester, beispielsweise die C_1 - C_4 -Alkylester, insbesondere die Ethyl- und die Methyl-ester. Zu nennen sind Valeriansäuremethylester, Capronsäuremethylester, Caprylsäuremethylester, n-Oktansäuremethylester, n-Dekansäuremethylester, Valeriansäureethylester, Capronsäureethylester, Caprylsäureethylester, n-Oktansäureethylester und n-Dekansäureethylester.

10 Beispiele für Kohlensäurederivate sind die Di- C_1 - C_2 -Alkylester der Kohlensäure wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat, und insbesondere cyclische Carbonate wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat. Bevorzugt ist Ethylencarbonat.

15 Dabei sind in modifiziertem Polyalkylenimin (B) bis insgesamt maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt, bevorzugt insgesamt 5 bis 60 mol-%.

20 Tertiäre Stickstoffatome in Polyalkylenimin (B) sind in der Regel nicht mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt.

25 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man modifiziertes Polyalkylenimin (B), das erhältlich ist aus Alkylenimin-Polymeren und insbesondere Polyethylenimin (B1), die umgesetzt sind mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Carbonsäure, in erfindungsgemäßer Formulierung als freie Säure ein.

30 Modifiziertes Polyalkylenimin (B) kann als Gegenionen hochmolekulare oder niedermolekulare Anionen aufweisen, organisch oder bevorzugt anorganisch. Hochmolekulare Anionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben ein mittleres Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr, beispielsweise bis zu 2500 g/mol, niedermolekulare Anionen haben ein Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol, beispielsweise von 17 bis 150 g/mol. Beispiele für niedermolekulare organische Gegenionen sind Acetat, Propionat und Benzoat. Beispiele für niedermolekulare anorganische Gegenionen sind Sulfat, Chlorid, Bromid, Hydroxid, Carbonat, Methansulfonat und Hydrogencarbonat.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist modifiziertes Polyalkylenim (B) eine kationische Ladungsdichte von mindestens 5 meq/g (Milliäquivalente/g) auf, bevorzugt 5 bis 22 meq/g, wobei sich die Angabe in g auf modifiziertes Polyalkylenimin (B) ohne Berücksichtigung der Gegenionen bezieht. Die kationische Ladungsdichte kann man beispielsweise durch Titration 40 ermitteln, beispielsweise durch Titration mit Polyvinylsulfat.

Modifizierte Polyalkylenimine (B) können auch ein oder mehrere anionische Comonomere einpolymerisiert enthalten, beispielsweise (Meth)acrylsäure. Kationische Copolymere (B), die auch ein oder mehrere anionischen Comonomere einpolymerisiert enthalten, weisen jedoch mehr kationische als anionische Ladungen pro Molekül auf.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist modifiziertes Polyalkylenim (B) eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 10 auf, bevorzugt 1,5 bis 5.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist modifiziertes Polyalkylenimin (B) ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 550 bis $1,5 \cdot 10^6$ g/mol auf.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Aminocarboxylat (A), bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, insgesamt im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-% modifiziertes Polyalkylenimin (B), bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%,

bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

20

In einer Variante der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße Formulierung Verbindung (A) und modifiziertes Polyalkylenimin (B) in einem Gewichtsverhältnis von 1000 zu 1 bis 25 zu 1.

25

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

30

Erfindungsgemäße Formulierungen können weitere Komponenten enthalten, die beispielsweise für die Verwendung beim Spülen von Geschirr und/oder Küchenutensilien vorteilhaft sind.

35

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen keine weiteren Komponenten, die beispielsweise für die Verwendung beim Spülen von Geschirr und/oder Küchenutensilien vorteilhaft sind, können aber leicht mit weiteren Komponenten formuliert werden und eignen sich daher als Ausgangsmaterial.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen 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.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen

(D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetallpersulfat, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch „Bleichmittel (D)“ genannt.

10 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 H_2SO_5 sowie das Peroxodisulfat mit umfasst.

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

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße Formulierung null bis 50 Gew.-% Natriumcitrat (C), bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% Natriumcitrat (C), bestimmt als wasserfreies Natriumcitrat, insgesamt null bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D), bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% Bleichmittel (D), gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat und Alkalimetallpersulfat, bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

25 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.

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

35 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
40 der Gehalt an Schwermetallverbindungen, die nicht als Bleichkatalysatoren wirken, in Summe im Bereich von 0 bis 100 ppm liegt, bestimmt nach der Leach-Methode und bezogen auf den

Feststoffgehalt. Vorzugsweise weist erfindungsgemäße Formulierung einen Schwermetallgehalt unter 0,05 ppm auf, bezogen auf den Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.

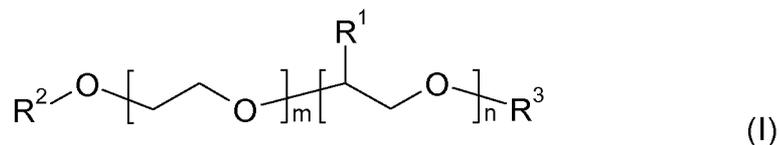
5 Als „Schwermetalle“ gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Metalle mit einer spezifischen Dichte von mindestens 6 g/cm³. Insbesondere gelten als Schwermetalle Edelmetalle sowie Zink, Wismut, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Cadmium und Chrom.

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

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.

20 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.

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



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

35 R^1 gleich oder verschieden und gewählt aus linearem C₁-C₁₀-Alkyl, bevorzugt jeweils gleich und Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

R^2 gewählt aus C₈-C₂₂-Alkyl, beispielsweise n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃ oder n-C₁₈H₃₇,

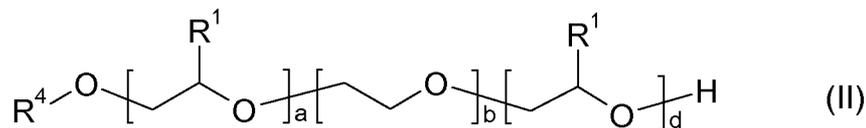
R³ gewählt aus C₁-C₁₀-Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl oder iso-Decyl,

5

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.

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

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



15

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

20 R¹ gleich oder verschieden und gewählt aus linearem C₁-C₁₀-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.

25 a eine Zahl im Bereich von 1 bis 6,

b ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 20,

d ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 25.

30

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

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

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

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

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

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

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

15 Erfindungsgemäße Formulierungen können über Natriumcitrat (C) 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.

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

30 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 copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure.

35 Es können auch Copolymere aus mindestens einem Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Mono- bzw. C₄-C₁₀-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.

40 Geeignete hydrophobe Monomere sind beispielsweise Isobuten, Diisobuten, Buten, Penten, Hexen und Styrol, Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen wie bei-

spielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und 1-Hexacosen, C₂₂- α -Olefin, ein Gemisch aus C₂₀-C₂₄- α -Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen pro Molekül.

- 5 Geeignete hydrophile Monomere sind Monomere mit Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, sowie nichtionische Monomere mit Hydroxyfunktion oder Alkylenoxidgruppen. Beispielsweise seien genannt: Allylkohol, 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.

- Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-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.

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

- 25 Darüber hinaus können auch amphotere Polymere als Builder eingesetzt werden.

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

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

- 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.

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

5 Kalium, besonders bevorzugt ist Natrium.

Erfindungsgemäße Formulierungen können neben Bleichmittel (D) ein oder mehrere Chlorhaltige Bleichmittel enthalten.

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

Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise im Bereich von 3 bis 10 Gew.-%

15 Chlorhaltiges Bleichmittel enthalten.

Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Bleichkatalysatoren enthalten. Bleichkatalysatoren kann man wählen aus bleichverstärkenden Übergangsmetallsalzen bzw. Übergangsmetallkomplexen wie beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Mo-

20 lybdän-Salenkomplexe oder carbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

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

30 Weitere Beispiele für geeignete Bleichaktivatoren sind Tetraacetythyldiamin (TAED) und Tetraacetylhexylendiamin.

Erfindungsgemäße Formulierungen können einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Darunter sind im vorliegenden Fall solche Verbindungen zu verstehen, die die Korrosion

35 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.

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

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

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

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

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

15 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.

20 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.

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

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

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

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

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.

- 5 Auch zum Nachspülen kann man Wasser mit einer Härte im Bereich von 1 bis 30 °dH, bevorzugt 2 bis 25 °dH einsetzen.

Setzt man erfindungsgemäße Formulierungen zur maschinellen Reinigung ein, so beobachtet man auch bei wiederholter maschineller Reinigung von Gegenständen, die mindestens eine
10 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
15 schädlich, erfindungsgemäße Formulierung einzusetzen, um Glas zusammen mit Gegenständen aus Metall zu reinigen, beispielsweise zusammen mit Töpfen, Pfannen oder Knoblauchpressen.

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

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

- 25 (A) Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen, und
(B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure kovalent modifiziert ist, wobei bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome
30 der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind,
und gegebenenfalls
(C) Natriumcitrat oder
(D) mindestens eine Verbindung, gewählt aus Alkalimetallpercarbonat, Alkalimetallperborat
35 und Alkalimetallpersulfat,
und gegebenenfalls weitere Komponenten (E) in einem oder mehreren Schritten miteinander in Gegenwart von Wasser vermischt, beispielsweise verrührt, und anschließend das Wasser entfernt, und zwar vollständig oder zumindest teilweise.

40 Verbindung (A), modifiziertes Polyalkylenimin (B) und Bleichmittel (D) sind vorstehend definiert.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man, bevor man das Wasser zu-
mindest teilweise entfernt, mit einem oder mehreren weiteren Inhaltsstoffen (E) für erfindungs-
gemäße Formulierung vermischen, beispielsweise mit einem oder mehreren Tenside, einem
oder mehreren Enzymen, einem oder mehreren Buildern, einem oder mehrere Cobuildern, ins-
besondere Phosphor-freiem Builder, einem oder mehreren Alkaliträgern, einem oder mehreren
Bleichmitteln, einem oder mehreren Bleichkatalysatoren, einem oder mehreren Bleichaktiva-
toren, einem oder mehreren Bleichmittelstabilisatoren, einem oder mehreren Entschäumern,
einem oder mehreren Korrosionsinhibitoren, einem oder mehreren Gerüststoffen, mit Puffer
oder Farbstoff.

10 In einer Ausführungsform geht man so vor, dass man das Wasser ganz oder teilweise, bei-
spielsweise bis zu einer Restfeuchte im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% aus erfindungsgemäßer
Formulierung entfernt, indem man es verdampft, insbesondere durch Sprühtrocknung, Sprüh-
granulierung oder Kompaktierung.

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

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

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

25 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.

30 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele verdeutlicht.

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
35 bzw. der visuelle Eindruck der Prüfkörper nicht verfälscht wurde.

Angaben in % sind Gew.-%, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

I. Erfindungsgemäße Formulierungen

40 Die Ladungsdichte von modifizierten Polyethylenimininen (B) wurde stets wie folgt bestimmt (sie-
he auch: Horn, Prog. Colloid & Polym. Sci. **1978**, *65*, 251):

Man löste 1 g des betreffenden (Co)polymers (B) in 100 ml vollentsalztem Wasser. Mit einer Pufferlösung und wässriger HCl stellte man einen pH-Wert von 4,0 ein, bestimmt potenziometrisch. Man setzte drei ml einer wässrigen Lösung von Toluidinblau (50 mg/l Wasser) zu und titrierte N/400-KPVS (Kaliumpolyvinylsulfat) Lösung (Fa. Wako) mit einer Konzentration von 0,0004 meq/ml bis zu einem Farbumschlag von blau nach rosa. Man berechnete die Ladungsdichte wie folgt:

$$LA = 0,4 \cdot KV$$

10 wobei

LA: Ladungsdichte des betreffenden modifizierten Polyethylenimins (B), meq/g (Milliäquivalent/g)

KV: Verbrauch der N/400-KPVS-Lösung, ml

15

I.1 Herstellung von Basismischungen

Zunächst wurden Basismischungen aus den Einsatzstoffen gemäß Tabelle 1 hergestellt. Die Einsatzstoffe wurden trocken vermischt.

20 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 CO ₃	19,5	19,5	19,5
Natriumcitrat Dihydrat	5	22,5	19,5
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2

Alle Angaben in g.

Abkürzungen:

25 MGDA: Methylglycindiessigsäure als Trinatriumsalz

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

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

I.2 Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen

30 I.2.1 Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen 2 bis 13 und der Vergleichsformulierungen V1 bis V8

Es wurden modifizierte Polyethylenimine (B) gemäß Tabelle 2 verwendet:

Tabelle 2: Modifizierte Polyethylenimine

Abkürzung	M _w (g/mol)	Modifizierung mit	Funktionalisierung (mol-%)	Kationische Ladungsdichte (meq/g)
B.1.1.1	800	Acrylsäure	5	15
B.1.1.2	800	Acrylsäure	20	11
B.1.1.3	800	Acrylsäure	40	7
B.1.2.1	2000	Acrylsäure	15	12
B.1.3.1	5000	Acrylsäure	15	13
B.1.4.1	50.000	Acrylsäure	15	11,5
B.2.1.1	800	Ameisensäurenitril	20	12
B.2.2.2	2000	Ameisensäurenitril	15	11
B.2.3.3	5000	Ameisensäurenitril	25	9
B.2.4.4	50.000	Ameisensäurenitril	10	14
B.3.1.1	800	Valeriansäure	10	16
B.3.2.2	2000	Valeriansäure	40	9
B.3.3.3	5000	Valeriansäure	15	14
B.4.1.1	800	Laurinsäure	5	18
B.4.1.2	800	Laurinsäure	15	14,5
B.4.2.3	2000	Laurinsäure	20	12,5
B.4.3.3	5000	Laurinsäure	20	12
B.5.1.1	800	Ethylencarbonat	10	16
B.5.1.2	800	Ethylencarbonat	20	13
B.5.1.3	800	Ethylencarbonat	50	9
B.5.2.4	2000	Ethylencarbonat	15	11,5
B.5.3.2	5000	Ethylencarbonat	20	12,5
B.5.4.1	50.000	Ethylencarbonat	10	14,5

Das Molgewicht M_w wurde an den zugrunde liegenden Polyethyleniminen bestimmt, also jeweils vor der Modifizierung. Die Funktionalisierung bezieht sich auf die Summe der primären und sekundären N-Atome im betreffenden Polyethylenimin.

Vorgehen:

In einem 100-ml-Becherglas legte man 20 ml destilliertes Wasser vor und gab modifiziertes Polyethylenimin (B) gemäß Tabellen 2 und 3 unter Rühren zu.

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

15 Wenn man beim Test 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.

Wenn man bei der Kompaktierung zusätzlich 2,5 Gew.-% Polyvinylalkohol einsetzte, erhielt man Formulierungen mit verbesserter Pulvermorphologie (Korngröße, Schüttdichte) und einer verringerten Wasseraufnahme an der Luft.

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

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.

Die Prüfung von erfindungsgemäßen Formulierungen und Vergleichsformulierungen erfolgte wie folgt.

15

II.1 Prüfmethode Geschirrspüler mit Dauerläufer

Geschirrspüler: Miele G 1222 SCL

Programm: 65°C (mit Vorspülen)

20 Spülgut: 3 Sektgläser "GILDE", 3 Schnapsgläser, "INTERMEZZO"

Zum Reinigen wurden die Gläser im oberen Geschirrkorb der Spülmaschine eingeordnet. Als Geschirrspülmittel setzte man jeweils 25 g erfindungsgemäße Formulierung oder 25 g Vergleichsformulierung gemäß Tabelle 2 ein, wobei Tabelle 2 die aktiven Komponenten (A.1), Basismischung, Silikat (C.1 oder C.2) und Verbindung (D) bzw. (E) und (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

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.

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) vorgenommen. Dabei wurden jeweils Noten für flächige Korrosion / Trübung bzw. Linienkorrosion bestimmt.

Versuchsdurchführung:

40

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

nensäure, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Man trocknete die Prüfkörper, bestimmte ihr Gewicht und fixierte sie auf dem Gitterbodeneinsatz.

5 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).

Die Bewertungen erfolgten nach folgendem Schema.

10

Linienkorrosion:

L5: keine Linien zu erkennen

L4: in sehr wenigen Bereichen geringe Linienbildung, feine Linienkorrosion

L3: in einigen Bereichen Linienkorrosion

15 L2: in mehreren Bereichen Linienkorrosion

L1: Stark ausgeprägte Linienkorrosion

Glastrübung

L5: keine Trübung zu erkennen

20 L4: in sehr wenigen Bereichen geringe Trübung

L3: in einigen Bereichen Trübungen

L2: in mehreren Bereichen Trübungen

L1: Stark ausgeprägte Trübung über fast die ganze Glasoberfläche

25 Bei der Bewertung wurden auch Zwischennoten (z.B. L3-4) zugelassen.

II.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

30

Es konnte in den erfindungsgemäßen Beispielen nur geringe oder gar keine Glaskorrosion festgestellt werden.

35 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.

Tabelle 3: Ergebnisse der Tests mit Geschirrspüler (Dauerläufer)

Beispiel Nr.	Basismischung: [g]	(A.1) [g]	(B) [mg]	Gewichtsverlust Sektklas [mg]	Gewichtsverlust Schnapsglas [mg]	Visuelle Bewertung Sektklas	Visuelle Bewertung Schnapsglas
V-1	Basis-3: 17	3	---	42,60	22,70	L1-2, T1-2	L2, T2
2	Basis-3: 17	3	48 (B.5.1.1)	8	6	L5, T5	L4-5, T5
3	Basis-3: 17	3	24 (B.5.1.1)	9	6	L4, T5	L4-5, T5
4	Basis-1: 17	3	24 (B.5.1.2)	16	12	L4, T4-5	L4, T4-5
5	Basis-3: 17	3	24 (B.5.1.3)	14	10	L3-4, T4	L4, T4
6	Basis-2: 17	3	24 (B.1.1.2)	16	11	L4, T3-4	L3-4, T4
7	Basis-3: 17	3	24 (B.1.1.3)	17	13	L3, T3-4	L3, T4
6	Basis-3: 17	3	12 (B.1.3.1)	10	7	L4, T4-5	L4, T4-5
8	Basis-3: 17	3	24 (B.2.3.3)	16	12	L3, T3-4	L2-3, T3-4
9	Basis-3: 17	3	24 (B.3.3.3)	13	10	L3, T4	L3, T4
10	Basis-3: 17	3	24 (B.4.1.2)	19	12	L2-3, T3	L3, T3-4

Patentansprüche

1. Formulierung, enthaltend
 - (A) mindestens ein Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen,
 - (B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure kovalent modifiziert ist, wobei bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind.
2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von Phosphaten und Polyphosphaten.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man kovalent modifiziertes Alkylenimin-Polymer (B) wählt aus Alkylenimin-Polymeren,
 - (B1) die umgesetzt sind mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Carbonsäure oder
 - (B2) die umgesetzt sind mit mindestens einer C₅-C₁₂-Carbonsäure, die keine ethylenische Doppelbindung aufweist,
 - (B3) die umgesetzt sind mit mindestens einem Kohlensäureester, und
 - (B4) die umgesetzt sind mit Blausäure und Formaldehyd.
4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Schwermetallgehalt unter 0,05 ppm aufweist, bezogen auf den Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.
5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkylenimin-Polymer (B) wählt aus solchen, bei denen insgesamt 5 bis 60 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure umgesetzt sind.
6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Zimmertemperatur fest ist.
7. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
8. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass kovalent modifiziertes Alkylenimin-Polymer (B) eine kationische Ladungsdichte von mindestens 5 meq/g aufweist.

9. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält:
insgesamt im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% Aminocarboxylat (A),
insgesamt im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-% kovalent modifiziertes Alkylenimin-Polymer (B),
bezogen jeweils auf Feststoffgehalt der betreffenden Formulierung.
10. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Spülen von Geschirr und Küchenutensilien, wobei man mit Wasser einer Härte von 2 bis 25° dH spült.
11. Verwendung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Spülen von Gegenständen, die mindestens eine Oberfläche aus Glas aufweisen, welches dekoriert oder nicht dekoriert sein kann.
12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Spülen um ein Spülen mit einer Spülmaschine handelt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Spülen von Trinkgläsern, gläsernen Vasen und Glasgefäßen zum Kochen einsetzt.
14. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (A) Aminocarboxylat, gewählt aus Methylglycindiacetat (MGDA), Iminodibernsteinsäure (IDS) und Glutaminsäurediacetat (GLDA) sowie deren Salzen, und
- (B) mindestens ein Alkylenimin-Polymer, das mit mindestens einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat einer Carbonsäure oder mindestens einem Derivat von Kohlensäure kovalent modifiziert ist, wobei bis maximal 75 mol-% der Stickstoff-Atome der primären und sekundären Aminogruppen des Alkylenimin-Polymers mit Carbonsäure bzw. Derivat von Carbonsäure bzw. Kohlensäure umgesetzt sind, und gegebenenfalls weitere Komponenten in einem oder mehreren Schritten miteinander in Gegenwart von Wasser vermischt und anschließend das Wasser vollständig oder partiell entfernt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Wasser durch Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung entfernt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/058311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/33 C11D3/37 C11D11/02 C11D17/06
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C11D
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/054126 A1 (ECOLAB INC [US]; UHL STEPHAN [DE]; THOENE JACQUELINE [DE]) 18 May 2007 (2007-05-18) page 45, lines 3-13; claims 1, 7, 8, 10, 15; examples 1, 2, 4, 5; tables 1-3 -----	1-5,8, 10-13
X	JP 2006 335908 A (DIVERSEY IP INTERNATL BV) 14 December 2006 (2006-12-14) paragraphs [0001], [0027], [0060]; claims 1, 4; example 11; table 13 -----	1,3-5, 9-13
X	WO 2010/020765 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; HAHN KARLHEINZ ULRICH G [DE]; WERNER KARIN) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application page 11, line 24 - page 13, line 18; example 4 ----- -/--	1-8, 10-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

Date of the actual completion of the international search 30 August 2013	Date of mailing of the international search report 13/09/2013
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/058311

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/05248 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 4 February 1999 (1999-02-04) claims 1, 3, 5, 12, 14; example 2 -----	14,15
A	WO 2009/092699 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; EUSER HU) 30 July 2009 (2009-07-30) claims 1-13; examples 1, 2 -----	1-15
T	WO 2005/073357 A2 (BASF AG [DE]; BECKER HEIKE [DE]; DEGEN HANS-JUERGEN [DE]; GUZMANN MARC) 11 August 2005 (2005-08-11) claims; example 2 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/058311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007054126	A1	18-05-2007	AT 457343 T 15-02-2010
			EP 1945746 A1 23-07-2008
			ES 2337914 T3 30-04-2010
			US 2009007936 A1 08-01-2009
			US 2012138089 A1 07-06-2012
			WO 2007054126 A1 18-05-2007

JP 2006335908	A	14-12-2006	JP 5025097 B2 12-09-2012
			JP 2006335908 A 14-12-2006

WO 2010020765	A1	25-02-2010	EP 2337836 A1 29-06-2011
			US 2011183883 A1 28-07-2011
			WO 2010020765 A1 25-02-2010

WO 9905248	A1	04-02-1999	AT 277998 T 15-10-2004
			AU 8864298 A 16-02-1999
			BR 9811023 A 19-09-2000
			CA 2296719 A1 04-02-1999
			DE 69826671 D1 04-11-2004
			DE 69826671 T2 10-02-2005
			EP 0998548 A1 10-05-2000
			WO 9905248 A1 04-02-1999

WO 2009092699	A1	30-07-2009	AT 557079 T 15-05-2012
			EA 201001199 A1 28-02-2011
			EP 2245129 A1 03-11-2010
			PT 2245129 E 30-07-2012
			WO 2009092699 A1 30-07-2009

WO 2005073357	A2	11-08-2005	AT 474905 T 15-08-2010
			BR PI0507238 A 26-06-2007
			CA 2555290 A1 11-08-2005
			CN 1926228 A 07-03-2007
			DE 102004005010 A1 18-08-2005
			EP 1713894 A2 25-10-2006
			ES 2349196 T3 28-12-2010
			JP 4630289 B2 09-02-2011
			JP 2007534791 A 29-11-2007
			US 2007155646 A1 05-07-2007
			WO 2005073357 A2 11-08-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/33 C11D3/37 C11D11/02 C11D17/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/054126 A1 (ECOLAB INC [US]; UHL STEPHAN [DE]; THOENE JACQUELINE [DE]) 18. Mai 2007 (2007-05-18) Seite 45, Zeilen 3-13; Ansprüche 1, 7, 8, 10, 15; Beispiele 1, 2, 4, 5; Tabellen 1-3 -----	1-5,8, 10-13
X	JP 2006 335908 A (DIVERSEY IP INTERNATL BV) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Absätze [0001], [0027], [0060]; Ansprüche 1, 4; Beispiel 11; Tabelle 13 -----	1,3-5, 9-13
X	WO 2010/020765 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; HAHN KARLHEINZ ULRICH G [DE]; WERNER KARIN) 25. Februar 2010 (2010-02-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Zeile 24 - Seite 13, Zeile 18; Beispiel 4 ----- -/--	1-8, 10-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. August 2013		13/09/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/05248 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Ansprüche 1, 3, 5, 12, 14; Beispiel 2 -----	14,15
A	WO 2009/092699 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; EUSER HU) 30. Juli 2009 (2009-07-30) Ansprüche 1-13; Beispiele 1, 2 -----	1-15
T	WO 2005/073357 A2 (BASF AG [DE]; BECKER HEIKE [DE]; DEGEN HANS-JUERGEN [DE]; GUZMANN MARC) 11. August 2005 (2005-08-11) Ansprüche; Beispiel 2 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/058311

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007054126 A1	18-05-2007	AT 457343 T	15-02-2010
		EP 1945746 A1	23-07-2008
		ES 2337914 T3	30-04-2010
		US 2009007936 A1	08-01-2009
		US 2012138089 A1	07-06-2012
		WO 2007054126 A1	18-05-2007

JP 2006335908 A	14-12-2006	JP 5025097 B2	12-09-2012
		JP 2006335908 A	14-12-2006

WO 2010020765 A1	25-02-2010	EP 2337836 A1	29-06-2011
		US 2011183883 A1	28-07-2011
		WO 2010020765 A1	25-02-2010

WO 9905248 A1	04-02-1999	AT 277998 T	15-10-2004
		AU 8864298 A	16-02-1999
		BR 9811023 A	19-09-2000
		CA 2296719 A1	04-02-1999
		DE 69826671 D1	04-11-2004
		DE 69826671 T2	10-02-2005
		EP 0998548 A1	10-05-2000
		WO 9905248 A1	04-02-1999

WO 2009092699 A1	30-07-2009	AT 557079 T	15-05-2012
		EA 201001199 A1	28-02-2011
		EP 2245129 A1	03-11-2010
		PT 2245129 E	30-07-2012
		WO 2009092699 A1	30-07-2009

WO 2005073357 A2	11-08-2005	AT 474905 T	15-08-2010
		BR PI0507238 A	26-06-2007
		CA 2555290 A1	11-08-2005
		CN 1926228 A	07-03-2007
		DE 102004005010 A1	18-08-2005
		EP 1713894 A2	25-10-2006
		ES 2349196 T3	28-12-2010
		JP 4630289 B2	09-02-2011
		JP 2007534791 A	29-11-2007
		US 2007155646 A1	05-07-2007
		WO 2005073357 A2	11-08-2005
