



(11) **EP 1 507 844 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
11.05.2011 Bulletin 2011/19

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 *(2006.01)* **C11D 3/06** *(2006.01)*
C11D 3/08 *(2006.01)* **C11D 17/00** *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **03755203.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/001582

(22) Date de dépôt: **26.05.2003**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/099980 (04.12.2003 Gazette 2003/49)

(54) **UTILISATION, D'UN COPOLYMERE AMPHOTERE DANS UNE COMPOSITION LAVANTE DE LA
VAISSELLE EN MACHINE**

VERWENDUNG EINES AMPHOTEREN COPOLYMERS ALS ZUSATZ ZU
GESCHIRRSPÜLMITTELN

USE OF AN AMPHOTERIC COPOLYMER IN A DISH WASHING COMPOSITION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **27.05.2002 FR 0206434**

(43) Date de publication de la demande:
23.02.2005 Bulletin 2005/08

(73) Titulaire: **RHODIA CHIMIE
92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **AUBAY, Eric**
Princeton, NJ 08540 (US)
• **EMBLETON, Garry**
Dublin, CA 94568 (US)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 522 756 WO-A-01/05921
WO-A-01/85890 WO-A-97/22640
WO-A-99/05248 US-A- 4 784 789

EP 1 507 844 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet l'utilisation, dans une composition « deux en un » ou « trois en un » lavante et rinçante de la vaisselle en machine, d'un copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable comme agent anti-redéposition des salissures (« soil repellent agent »). Elle a également pour objet, à titre de produit industriel nouveau, une préformulation solide, notamment sous forme de granulés, comprenant ledit copolymère amphotère adsorbé et/ou absorbé sur un support inorganique solide hydrosoluble, ainsi que l'utilisation, dans une composition « deux en un » ou « trois en un » lavante et rinçante de la vaisselle en machine, de ladite préformulation comme agent anti-redéposition des salissures (« soil repellent agent »).

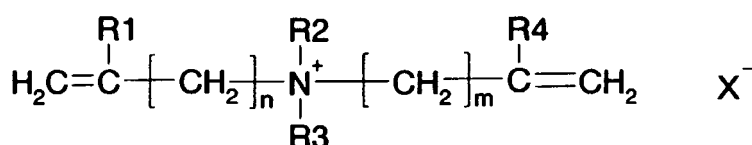
[0002] Il a été proposé dans la demande WO 01/5921, déposée au nom de la Demanderesse d'utiliser, dans les compositions pour le traitement des surfaces dures, des copolymères amphotères hydrosolubles ou hydrodispersables dérivés d'au moins un monomère cationique de la famille du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC pour diallyldimethylammonium chloride), d'au moins un monomère anionique (acide acrylique notamment) et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique, pour conférer à la surface traitée des propriétés d'hydrophilisation. Les compositions décrites sont destinées au lavage ou au rinçage de la vaisselle en machine ou à la main, au nettoyage des vitres, des céramiques (salles de bains, lavabos, cuvettes de toilettes), des parois de douches, des carrosseries automobiles. Ces compositions confèrent en particulier aux surfaces traitées des propriétés anti-écoulement, anti-buée, anti-taches ou anti-traces rémanentes ; par propriétés anti-traces ou anti-taches rémanentes, on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après les contacts ultérieurs avec de l'eau, qu'il s'agisse d'eau de pluie, d'eau du réseau de distribution ou de l'eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage. Il s'agit donc ici d'éviter essentiellement les taches ou les traces d'eau et de calcaire.

[0003] Il a été constaté que l'utilisation de ces copolymères dans des compositions lavantes et rinçantes pour le nettoyage de la vaisselle en machine, ne permettait pas toujours de résoudre les problèmes de redéposition des salissures.

[0004] La Demanderesse a maintenant trouvé qu'un choix judicieux de rapport de charges permettait la mise en oeuvre des copolymères amphotères à base de DADMAC comme agent anti-redéposition des salissures dans les compositions dites « deux en un » (lavage et rinçage) ou « trois en un » (adoucissage, lavage et rinçage) pour le lavage en machine de la vaisselle.

[0005] Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition lavante et rinçante « deux en un » (« two in one ») ou « trois en un » (« three in one ») pour le nettoyage de la vaisselle en machine, d'un copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

* (a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle :

- R_1 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 linéaire ou ramifié ;
- R_2 et R_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, hydroxyalkyle, ou aminoalkyle dans lesquelles le groupe alkyle est une chaîne en C_1 - C_6 , linéaire ou ramifiée, de préférence un groupe méthyle ;
- n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 3 ;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

* (b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application,

* (c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b),

dans lequel le rapport molaire a/b est compris entre 15/85 et moins de 50/50, de préférence entre 25/75 et 45/55, comme agent anti-redéposition des salissures (« soil repellent agent »).

[0006] De manière préférée,

- R₁ représente hydrogène,
- R₂ représente méthyle,
- R₃ représente méthyle,
- R₄ représente hydrogène, et
- m et n sont égaux à 1

[0007] L'ion X⁻ est avantageusement choisi parmi les ions halogénures (chlorure, ...) sulfate, hydrosulfate, phosphate, citrate, formiate et acétate.

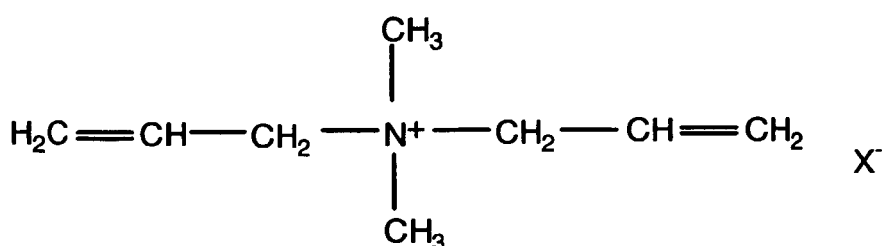
[0008] Le copolymère selon l'invention présente avantageusement une masse moléculaire d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 ; elle peut aller préférentiellement de 50 000 à 500 000.

[0009] Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse moléculaire, il s'agira de la masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol.

[0010] Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité intrinsèque dans une solution 1 N de NaNO₃ à 30°C.

[0011] Le copolymère est de préférence statistique.

[0012] De façon préférentielle, le monomère (a) a la structure suivante :



[0013] X⁻ étant tel que défini précédemment.

[0014] Un monomère particulièrement préféré est celui de formule ci-dessus dans laquelle X⁻ représente Cl⁻, dénommé DADMAC.

[0015] Les monomères (b) sont avantageusement des acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques ou phosphoriques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique hydrosolubles, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles.

[0016] Parmi les monomères (b) préférés, on peut citer les acides carboxyliques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide α-éthacrylique, l'acide β,β-diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxyglycine. et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

[0017] Parmi les monomères (c), on peut citer l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

[0018] Le taux de monomères (c) est avantageusement compris entre 0 et 50%, de préférence 0 à 30% molaire.

[0019] Les copolymères suivants sont tout particulièrement préférés :

- copolymères DADMAC/acide acrylique ;
 - copolymères DADMAC/acide maléique ;
 - copolymères DADMAC/acide itaconique ;
- le rapport molaire DADMAC/monomère acide étant compris entre 15/85 et moins de 50/50, de préférence entre 25/75 et 45/55.

[0020] Les copolymères tout préférentiels sont les copolymères DADMAC/acide acrylique dont le rapport molaire est entre 15/85 et moins de 50/50, de préférence entre 25/75 et 45/55.

[0021] La composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » selon l'invention comprend au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus à une teneur comprise entre 0,01% et 10%, de préférence entre 0,02% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0022] La composition selon l'invention comprend généralement au moins un agent tensioactif. Celui-ci est avantageusement non-ionique et/ou anionique et/ou amphotère ; de préférence il s'agit d'un agent tensioactif non-ionique.

[0023] Parmi les agents tensioactifs non ioniques, on peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène,

notamment d'oxyde d'éthylène et éventuellement de propylène avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses ; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne; les dialkylsulfoxydes; les copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène; les esters de sorbitane polyalkoxylés ; les esters gras de sorbitane, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

[0024] On peut citer tout notamment

- les acides carboxyliques aliphatiques en C₈-C₁₈ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne)
- les alcools aliphatiques en C₆-C₂₄ polyoxyalkylénés contenant de 2 à 50 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène et/ou oxypropylène), en particulier ceux en C₁₂ (moyenne) ou en C₁₈ (moyenne); on peut mentionner les Antarox B12DF, Antarox FM33, Antarox FM63, Antarox V74 de Rhodia, Plurafac LF 400, Plurafac LF 220 de BASF, Rhodasurf ID 060, Rhodasurf ID 070, Rhodasurf LA 42 de Rhodia, Synperonic A5, A7, A9 de ICI.

[0025] Parmi les agents tensioactifs amphotères, on peut mentionner les alkyl iminopropionates ou iminodipropionates de sodium, comme les Mirataine H2C HA et Mirataine JC HA de Rhodia.

[0026] Les agents tensioactifs peuvent être présent à raison de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10% en poids.

[0027] Avantageusement, le rapport pondéral copolymère de formule générale (I) / agent tensioactif, est compris entre 1/2 et 1 /100, avantageusement 1/5 et 1/50.

[0028] Dans ce qui suit, sauf indications contraires, les proportions sont indiquées en poids.

[0029] Parmi les additifs autres usuels entrant dans la formulation des compositions détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle, on peut mentionner :

♦ des "builders" ou « cobuilders » (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) organiques du type :

- phosphonates organiques et aminophosphonates hydrosolubles tels que les
 - éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates,
 - aminotri(méthylène diphosphonate)
 - vinylidiphosphonates
 - sels des oligomères ou polymères de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique
 - sels de co-oligomères ou copolymères statistiques de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique et de l'acide acrylique et/ou de l'anhydride maléique et/ou de l'acide vinylsulfonique et/ou de l'acrylamido-méthylpropane sulfonique
 - sels d'acides polycarboxyliques phosphonés
 - polyacrylates à terminaison(s) phosphonate(s)
 - sels de cotélomères de l'acide vinylphosphonique ou vinylidiphosphonique et d'acide acrylique

comme ceux de la gamme BRIQUEST® ou MIRAPOL A300 ou 400 de RHODIA (à raison de 0 à 2% du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche);

- acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que
 - éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates
 - acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine-tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, éthylènediamine-tétraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates), (à raison de 0 à 10% du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche) ;
 - sels d'acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques
 - esters polyacétals carboxyliques
 - sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques
 - acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels (à raison de 0 à 10% du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

EP 1 507 844 B1

- des copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique, tels que le Rhodoline DP 226 35 de Rhodia et le Sokalan CP5 de BASF (à raison de 0 à 10%, du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche) ;

5 ♦ des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :

- polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HD7 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70% du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche) ;
- pyrophosphates de métaux alcalins
- silicates de métaux alcalins, de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1 à 4, de préférence de 1,5 à 3,5, tout particulièrement de 1,7 à 2,8 ; il peut s'agir de silicates amorphes ou de silicates lamellaires comme les phases α -, β -, γ - et δ - de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, commercialisées sous les références NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 et NaSKS-6 par CLARIAN ;
- borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50% environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche) ;
- cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins de rapport $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ pouvant aller de 1,5 à 3,5, et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) ; on peut citer en particulier les cogranulés dans lesquels la teneur pondérale en eau associée au silicate par rapport au silicate sec est d'au moins 33/100, le rapport pondéral du silicate au carbonate pouvant aller de 5/95 à 45/55, de préférence de 15/85 à 35/65, tels que décrits dans EP-A-488 868 et EP-A-561 656, comme le NABION 15 commercialisé par la société RHODIA ; (la quantité totale de "builders", organiques et/ou minéraux, pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche) ;

25 ♦ des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, (à raison de 0 à 30% du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

30 ♦ des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50% du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche ;

♦ des catalyseurs de blanchiment contenant un métal de transition, les complexes de fer, manganèse et cobalt notamment, comme ceux du type $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeN}_4\text{py})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{Co}^{\text{III}})(\text{NH}_3)_5(\text{OAc})](\text{OAc})_2$, décrits dans US-A-4,728,455, 5,114,606, 5,280,117, EP-A-909 809, US-A-5,559,261, WO 96/23859, 96/23860 et 96/23861 ;

35 ♦ d'autres additifs divers comme des agents influant sur le pH de la composition détergente, notamment des additifs alcalinisants solubles dans le milieu lessiviel ou des enzymes ou des parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ;

40 **[0030]** Une composition lavante et rinçante « 3 en 1 » se différencie d'une composition lavante et rinçante « 2 en 1 » notamment par une concentration plus élevée en builders organiques et en tripolyphosphate de sodium.

[0031] De manière préférentielle, une composition lavante et rinçante « 3 en 1 » comprend

- plus de 40% de tripolyphosphate de sodium
- plus de 1% d'au moins un phosphonate organique ou aminophosphonate hydrosoluble
- au moins 2% de builders organiques polymères ou copolymères acryliques.

[0032] La composition lavante et rinçante « deux-en-un » ou « trois-en-un », peut se présenter sous forme de liquide, de gel, de poudre compactée ou non ; d'une manière préférentielle, elle se présente sous forme de tablette monocouche ou multicouches.

50 **[0033]** Un mode de réalisation particulièrement intéressant consiste en l'utilisation, selon l'invention, desdits copolymères amphotères hydrosolubles ou hydrodispensables sous forme d'une préformulation solide, notamment sous forme de granulés, comprenant ledit copolymère amphotère adsorbé et/ou absorbé sur un support inorganique solide hydrosoluble.

55 **[0034]** Un deuxième objet de l'invention, consiste, à titre de produit industriel nouveau, en une préformulation solide sèche destinée à une composition « deux en un » ou « trois en un » lavante et rinçante pour machine automatique à laver la vaisselle, ladite préformulation consistant essentiellement en une solution ou une dispersion dudit copolymère amphotère adsorbé et/ou absorbé sur un support solide particulaire en au moins un matériau inorganique hydrosoluble.

[0035] Parmi les supports inorganiques hydrosolubles, on peut mentionner les sulfates, tripolyphosphates, carbonates,

bicarbonates, sesquicarbonates de métaux alcalins, de sodium de préférence.

D'une manière toute préférentielle, ledit support est du tripolyphosphate de sodium, de préférence sous forme anhydride obtenu par atomisation.

[0036] Le rapport pondéral, exprimé en sec, copolymère amphotère/support inorganique est de 5/95 à 50/50, de préférence de 10/90 à 30/70.

[0037] D'une manière préférentielle, ladite préformulation se présente sous la forme de cogranulés présentant un diamètre médian de 250 à 1000 μm (mesure par granulométrie tamis).

[0038] Ladite préformulation peut être obtenue par granulation du matériau support sous forme particulaire à l'aide d'une solution ou d'une dispersion aqueuse de copolymère amphotère, ladite solution ou dispersion présentant un extrait sec de 10 à 40%, de préférence de 15 à 35%.

Le matériau support sous forme particulaire peut présenter un diamètre médian de 150 à 700 μm .

L'opération de granulation peut être réalisée d'une manière connue à l'aide d'un appareil de granulation tel que tambour, assiette, lit fluidisé ...

Si nécessaire les cogranulés obtenus sont séchés, en lit fluidisé notamment, pour améliorer leur coulabilité.

[0039] Ladite préformulation peut en outre contenir des constituants autres, notamment des agents tensio-actifs non-ioniques et les cobuilders organiques déjà mentionnés ci-dessus.

[0040] Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer les propriétés anti-redéposition des salissures d'une composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » pour le nettoyage de la vaisselle en machine, par addition à ladite composition d'une quantité efficace d'au moins un copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable décrit ci-dessus ou d'une préformulation telle que décrite ci-dessus.

Les quantités de copolymère amphotère, ainsi que la nature et les quantités des autres additifs éventuellement présents ont déjà été mentionnés ci-dessus.

[0041] Un autre objet de l'invention, consiste, à titre de produit industriel nouveau, en une formulation lavante et rinçante « 2 en 1 » ou « 3 en 1 » pour le lavage de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, particulièrement performante, comprenant :

- au moins 20%, de préférence de 25 à 60% en poids de tripolyphosphate de sodium,
- un silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ allant de 1 à 4, de préférence de 1,5 à 3,5, tout particulièrement de 1,7 à 2,8, en quantité inférieure à 10%, tout particulièrement inférieure à 5%, plus particulièrement en quantité allant de 1 à moins de 5% en poids
- de 0,02 à 0,5% en poids de copolymère amphotère ci-dessus décrit
- de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, tout particulièrement de 0,2 à 5% en poids d'agent tensioactif non-ionique.

Les pourcentages mentionnés ci-dessus sont exprimés en terme de matière sèche.

[0042] D'une manière préférentielle, le silicate de sodium est un cogranulé de silicate de sodium hydraté de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ pouvant aller de 1,5 à 3,5, et de carbonate de sodium, le rapport pondéral du silicate au carbonate pouvant aller de 5/95 à 45/55, de préférence de 15/85 à 35/65, comme le NABION 15 commercialisé par Rhodia.

[0043] Ladite formulation « 2 en 1 » ou « 3 en 1 » peut en outre comprendre des additifs usuels présents dans les compositions pour lave-vaisselle, tels que ceux décrits plus haut et selon des quantités déjà mentionnées ci-dessus.

[0044] Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

[0045] Les abréviations données ont la signification suivante :

* AA : acide acrylique

* DADMAC : chlorure de dimethyldiallylammonium $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \text{ Cl}^-$

* MAPTAC : chlorure de (methacrylamidopropyl)trimethylammonium $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{Me})_3 \text{ Cl}^-$

* DiQUAT : monomère cationique de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Me})_3 \text{ Cl}^-$

* STPP : tripolyphosphate de sodium

Protocole du test d'anti-redéposition des salissures

[0046] La formulation lavante et rinçante est mise en oeuvre dans la machine à laver la vaisselle, par introduction dans le compartiment de la machine prévu à cet effet. 20 g de poudre lavante classique contenant 0,1% ou 0,2% de polymère à tester sont ainsi mises en oeuvre.

[0047] Le test est réalisé sur 10 verres à soda disposés régulièrement dans la machine.

[0048] On introduit dans le lave-vaisselle 40 g de « salissure ».

[0049] La salissure utilisée est un mélange de sauce salade (50%), de Ketchup (5%), de mayonnaise (10%), de lait (25%) et de crème fraîche (10%).

EP 1 507 844 B1

[0050] Trois cycles successifs à 65°C sont réalisés dans les mêmes conditions.

[0051] Une fois secs, les verres sont évalués (critères de transparence, brillance et absence de traces) par un panel de 15 personnes formées, qui donnent des notes entre -10 et +10 selon le barème suivant :

- 5 -10 : dépôt de salissures, voile blanc ou traces de salissure beaucoup plus visibles que sur le témoin
 -5 : dépôt de salissures, voile blanc ou traces de salissures plus visibles que sur le témoin
 0 : poudre classique sans polymère (témoin) : voile blanc et traces de salissures bien visibles
 +3 : 12 à 24 traces de salissures, voile blanc
 +5 : 4 à 12 traces de salissures, léger voile blanc
 10 +7 : moins de 4 traces de salissures, très léger voile blanc
 +10 : verre propre, sans traces de salissures ni voile blanc

Polymères testés :

15 **[0052]**

- AA/DADMAC avec une répartition molaire de 85/15
- AA/DADMAC avec une répartition molaire de 70/30
- AA/DADMAC avec une répartition molaire de 60/40
 20 - AA/DADMAC avec une répartition molaire de 50/50
- AA/DIQUAT avec une répartition molaire de 60/40
- AA/MAPTAC avec une répartition molaire de 60/40

Exemple 1 : Formule Poudre ou tablette « 3 en 1 »

25

[0053] Le test est réalisé en eau dure (40°TH), sans sels de rinçage ni sel régénérant.

[0054] La formulation testée est la suivante :

30	NABION 15 (builder, co-granulé Carbonate/silicate de Sodium)	25%
	Rhodiaphos HD7 (STPP)	52%
	Antarox B12 DF (tensioactif non-ionique, démoissant)	0,9%
	Antarox B79R (tensioactif non-ionique)	0,9%
	Briquest 543-25S (phosphonates)	1,1%
35	Perborate Monohydraté (agent de blanchiment)	8%
	TAED (catalyseur de l'agent de blanchiment)	2%
	Rhodoline DP 226 35 (builder polymère)	2%
	Amylase (enzyme)	1,3%
	Protease(enzyme)	0,7%
40	Polymère à tester	0,2%
	Na ₂ SO ₄	5,9%

45 **[0055]** La formulation est sous forme de poudre ou bien sous forme de tablette de 44 mm de diamètre et 1 cm d'épaisseur, obtenue par compactage de 20 g de poudre sous une pression de 2 Mpa.

[0056] Les résultats sont les suivants :

50	AA/DADMAC 85/15	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 50/50	AA/DIQUAT 60/40	AA/MAPTAC 60/40	Témoin sans polymère
	+6	+9	+4	+2	+2	0

55 **[0057]** On constate un réel bénéfice antiredéposition des salissures et rinçage apportés par la présence de 0,2% de copolymères AA/DADMAC avec une répartition molaire de 85/15 et 60/40, par rapport au témoin, ainsi que par rapport aux copolymères AA/DIQUAT avec une répartition molaire de 60/40 et 50/50 ou AA/MAPTAC avec une répartition molaire de 60/40.

EP 1 507 844 B1

Exemple 2 : Formule Poudre ou tablette « 2 en 1 » :

[0058] Le test est réalisé en eau douce (< 5°TH), sans sel de rinçage.

[0059] La formulation testée est la suivante :

NABION 15 (builder, co-granulé Carbonate/silicate de Sodium)	34%
Rhodiaphos HD7 (STPP)	30%
Antarox B12 DF (tensioactif non-ionique, dé moussant)	0,8%
Antarox B79R (tensioactif non-ionique)	0,8%
Briquest 543-45AS (phosphonates)	0,8%
Perborate Monohydraté (agent de blanchiment)	8%
TAED (catalyseur de l'agent de blanchiment)	2%
Rhodoline DP 226 35 (builder polymère)	1,5%
Amylase (enzyme)	1,3%
Protease(enzyme)	0,7%
Na ₂ SO ₄	20%
Polymère à tester	0,1%

La formulation est sous forme de poudre ou bien sous forme de tablette de 44 mm de diamètre et 1 cm d'épaisseur, obtenue par compactage de 20 g de poudre sous une pression de 4 Mpa.

[0060] Les résultats sont les suivants :

AA/DADMAC 85/15	AA/DADMAC 60/40	AA/DADMAC 50/50	AA/DIQUAT 60/40	AA/MAPTAC 60/40	Témoin sans polymère
+5	+7	+3	+1	+1	0

On constate à nouveau un réel bénéfice antiredéposition des salissures et rinçage apportés par la présence de 0,1% de copolymères AA/DADMAC avec une répartition molaire de 85/15 et 60/40 par rapport au témoin, ainsi que par rapport aux copolymères AA/DIQUAT avec une répartition molaire de 60/40 et 50/50 ou AA/MAPTAC avec une répartition molaire de 60/40

Exemple 3 : Formulation « 3 en 1 »

On réalise l'opération décrite à l'exemple 1 par mise en oeuvre des formulations données dans le tableau suivant :

Formulation		
Tensioactif Non ionique	0,9%	0,9%
STPP anhydre	50%	50%
Perborate de sodium Monohydrate	8%	8%
Disilicate de sodium	14% *	3,48% **
Carbonate de sodium	6,6%	6,6% **
Sokalan CP5 (builder polymère)	2%	2%
Phosphonate	1%	1 %
TAED	2%	2%
Enzymes (protéase + amylase)	2%	2%
Polymère AA/DADMAC 60/40	0,1 %	0,1 %
Sulfate de Sodium	qsp 100	qsp 100

EP 1 507 844 B1

(suite)

Formulation		
Résultat du test	+5	+9
* apporté par du disilicate de sodium atomisé (80%) ** apportés par 12% de Nabion 15		

[0063] On constate que le bénéfice antiredéposition des salissures et rinçage est d'autant meilleur que la teneur en disilicate est faible.

Exemple 4 : Formulation « 3 en 1 »

[0064] On réalise l'opération décrite à l'exemple 1 par mise en oeuvre des formulations données dans le tableau suivant :

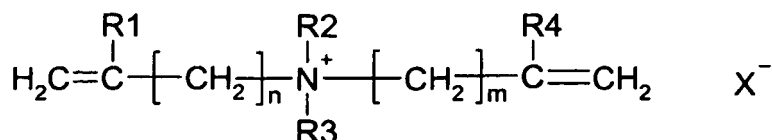
Formulation				
Tensioactif Non ionique	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%
STPP anhydre	52%	52%	52%	52%
Perborate de sodium Monohydrate	8%	8%	8%	8%
Disilicate de sodium	3,48%**	7%*	12%*	18%*
Carbonate de sodium	6,6%**	6,6%	6,6%	6,6%
Briquest 543-25S (phosphonates)	1,1%	1,1%	1,1%	1,1%
Rhodoline DP 226 35 (builder polymère)	2%	2%	2%	2%
TAED	2%	2%	2%	2%
Enzymes (protéase + amylase)	2%	2%	2%	2%
Polymère AA/DADMAC 70/30	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Sulfate de Sodium	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
Résultat du test	+9	+8	+5	+3
* apporté par du disilicate de sodium atomisé (80%) ** apportés par 12% de Nabion 15				

[0065] On constate que le bénéfice antiredéposition des salissures et rinçage est d'autant meilleur que la teneur en disilicate est faible.

Revendications

- Utilisation, dans une composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » pour le nettoyage de la vaisselle en machine, d'un copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

* (a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle :

- R₁ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié;
- R₂ et R₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, hydroxyalkyle, ou aminoalkyle dans lesquels le groupe alkyle est une chaîne en C₁-C₆, linéaire ou ramifiée, de préférence un groupe méthyle;
- n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 3 ;
- X représente un contre-ion compatible avec le caractère hydrosoluble ou hydrodispersible du polymère ;

* (b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application,

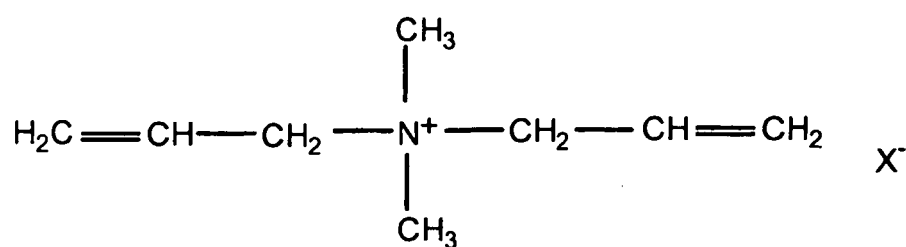
* (c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b), dans lequel le rapport molaire a/b est compris entre 15/85 et moins de 50/50, de préférence entre 25/75 et 45/55, comme agent anti-redéposition des salissures (« soil repellent agent »).

2. Utilisation selon la revendication 1), **caractérisée en ce que**

- R₁ représente hydrogène,
- R₂ représente méthyle,
- R₃ représente méthyle,
- R₄ représente hydrogène, et
- m et n sont égaux à 1

3. Utilisation selon la revendication 1) ou 2), **caractérisée en ce que** l'ion X⁻ est choisi parmi les ions halogénures, chlorure de préférence, sulfate, hydrosulfate, phosphate, citrate, formiate et acétate.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), **caractérisée en ce que** le monomère (a) est le DADMAC de structure suivante :



où X⁻ représente Cl⁻.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4); **caractérisée en ce que** le monomère (b) est choisi parmi les acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques ou phosphoriques en C₃-C₈ à insaturation monoéthylénique hydrosolubles, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), **caractérisée en ce que** le monomère (c) éventuel est choisi parmi l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), **caractérisée en ce que** ledit copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable est choisi parmi les

- copolymères DADMAC/acide acrylique ;
- copolymères DADMAC/acide maléique;
- copolymères DADMAC/acide itaconique ;

le rapport molaire DADMAC/monomère acide étant compris entre 15/85 et moins de 50/50, de préférence entre 25/75 et 45/55.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), **caractérisée en ce que** la teneur de la composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » en ledit copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable est comprise entre 0.01% et 10%, de préférence entre 0,02% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), **caractérisée en ce que** la composition lavante et rinçante comprend en outre au moins un agent tensioactif.

10. Utilisation selon la revendication 9), **caractérisée en ce que** ledit agent tensioactif est non-ionique.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), **caractérisée en ce que** ledit copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable se présente sous forme d'une préformulation solide, de préférence sous forme de granulés, comprenant ledit copolymère amphotère adsorbé et/ou absorbé sur un support inorganique solide hydrosoluble.

12. Utilisation selon la revendication 11), **caractérisée en ce que** ledit support inorganique est un tripolyphosphate de sodium.

13. Utilisation selon la revendication 11) ou 12), **caractérisée en ce que** le rapport pondéral, exprimé en sec, copolymère amphotère/support inorganique est de 5/95 à 50/50, de préférence de 10/90 à 30/70.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), **caractérisée en ce que** la composition lavante et rinçante se présente sous forme de liquide, de gel, de poudre compactée ou non, d'une manière préférentielle sous forme de tablette monocouche ou multicouches.

15. Procédé pour améliorer les propriétés anti-redéposition des salissures d'une composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » pour le nettoyage de la vaisselle en machine, par addition à ladite composition d'une quantité efficace d'au moins un copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable, dont l'utilisation fait l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7), le cas échéant sous forme d'une préformulation telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 11) à 13).

16. Procédé selon la revendication 15), **caractérisé en ce que** la teneur de la composition lavante et rinçante « deux en un » ou « trois en un » en ledit copolymère amphotère hydrosoluble ou hydrodispersable est comprise entre 0,01 % et 10%, de préférence entre 0,02% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Formulation lavante et rinçante « 2 en 1 » ou « 3 en 1 » pour le lavage de la vaisselle en machine à laver la vaisselle, comprenant :

- au moins 20%, de préférence de 25 à 60% en poids de tripolyphosphate de sodium,
- un silicate de sodium de rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ allant de 1 à 4, de préférence de 1,5 à 3,5, tout particulièrement de 1,7 à 2,8, en quantité inférieure à 10%, tout particulièrement inférieure à 5%, plus particulièrement en quantité allant de 1 à moins de 5% en poids
- de 0,02 à 0,5% en poids de copolymère amphotère dont l'utilisation fait l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7)
- de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, tout particulièrement de 0,2 à 5% en poids d'agent tensioactif non-ionique.

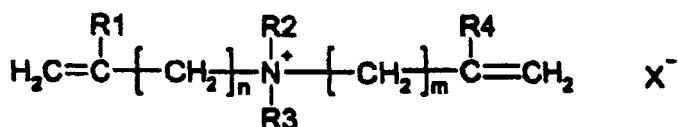
18. Formulation selon la revendication 17), **caractérisée en ce que** le silicate de sodium est sous forme d'un cogranulé de silicate de sodium hydraté de rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ allant de 1,5 à 3,5, et de carbonate de sodium, le rapport

pondéral du silicate au carbonate allant de 5/95 à 45/55, de préférence de 15/85 à 35/65.

Claims

1. Use in a two-in-one or three-in-one washing and rinsing composition for the machine cleaning of kitchen- and tableware of a water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer comprising in the form of polymerized units

(a) at least one monomeric compound of general formula I



in which

- R₁ and R₄ represent independently of one another a hydrogen atom or a linear or branched C₁-C₆ alkyl group;
- R₂ and R₃ represent independently of one another an alkyl, hydroxyalkyl or aminoalkyl group in which the alkyl group is a linear or branched C₁-C₆ chain, preferably a methyl group;
- n and m are integers of between 1 and 3;
- X represents a counterion compatible with the water-soluble or water-dispersible nature of the polymer;

(b) at least one hydrophilic monomer which carries an acidic function, is copolymerizable with (a) and is capable of undergoing ionization in the application medium,

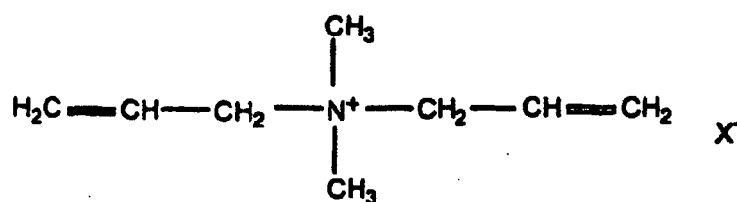
(c) where appropriate, at least one ethylenically unsaturated hydrophilic monomeric compound of neutral charge which carries one or more hydrophilic groups and is copolymerizable with (a) and (b), wherein the a/b molar ratio is between 15/85 and less than 50/50, preferably between 25/75 and 45/55, as a soil repellent agent.

2. Use according to claim 1, **characterized in that**

R₁ represents hydrogen,
R₂ represents methyl,
R₃ represents methyl,
R₄ represents hydrogen, and
m and n are equal to 1.

3. Use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the ion X⁻ is selected from halide, preferably chloride, sulphate, hydrogen sulphate, phosphate, citrate, formate and acetate ions.

4. Use according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the monomer (a) is DADMAC of the following structure:



where X⁻ represents Cl⁻.

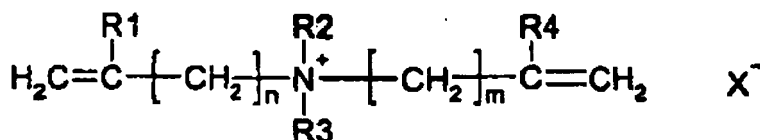
5. Use according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the monomer (b) is selected from water-soluble monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic, sulphonic, sulphuric, phosphonic or phosphoric acids, their anhydrides and their water-soluble salts.
- 5 6. Use according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the optional monomer (c) is selected from acrylamide, vinyl alcohol, the C₁-C₄ alkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid, the C₁-C₄ hydroxyalkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid, the polyalkoxylated esters of acrylic acid and methacrylic acid.
- 10 7. Use according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** the said water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer is selected from
 - DADMAC/acrylic acid copolymers;
 - DADMAC/maleic acid copolymers;
 - DADMAC/itaconic acid copolymers;
 15 the DADMAC/acid monomer molar ratio being between 15/85 and less than 50/50, preferably between 25/75 and 45/55.
- 20 8. Use according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the amount of the said water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer in the two-in-one or three-in-one washing and rinsing composition is between 0.01% and 10%, preferably between 0.02% and 0.5%, by weight relative to the total weight of the composition.
- 25 9. Use according to any one of claims 1 to 8, **characterized in that** the washing and rinsing composition further comprises at least one surfactant.
- 30 10. Use according to claim 9, **characterized in that** the said surfactant is nonionic.
11. Use according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the said water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer is in the form of a solid preformulation product, preferably in the form of granules, comprising the said amphoteric copolymer adsorbed and/or absorbed on a water-soluble solid inorganic support.
- 35 12. Use according to claim 11, **characterized in that** the said inorganic support is a sodium tripolyphosphate.
13. Use according to claim 11 or 12, **characterized in that** the amphoteric copolymer/ inorganic support weight ratio, expressed in terms of dry matter, is from 5/95 to 50/50, preferably from 10/90 to 30/70.
- 40 14. Use according to any one of Claims 1 to 13, **characterized in that** the washing and rinsing composition is in liquid, gel, loose or compacted powder form, preferentially in the form of a single-layer or multilayer tablet.
15. Method of enhancing the soil antiredeposition properties of a two-in-one or three-in-one washing and rinsing composition for the machine cleaning of kitchen- and tableware by adding to the said composition an effective amount of at least one water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer whose use is claimed in any one of claims 1 to 7, if need be in the form of a preformulation product as described in any one of claims 11 to 13.
- 45 16. Method according to claim 15, **characterized in that** the amount of the said water-soluble or water-dispersible amphoteric copolymer in the two-in-one or three-in-one washing and rinsing composition is between 0.01% and 10%, preferably between 0.02% and 0.5%, by weight relative to the total weight of the composition.
- 50 17. 2-in-1 or 3-in-1 washing and rinsing formulation for machine dishwashing, comprising:
 - at least 20%, preferably from 25 to 60%, by weight of sodium tripolyphosphate,
 - a sodium silicate with an SiO₂/Na₂O molar ratio ranging from 1 to 4, preferably from 1.5 to 3.5, very particularly from 1.7 to 2.8, in an amount less than 10%, very particularly less than 5%, more particularly in an amount ranging from 1 to less than 5% by weight,
 - from 0.02 to 0.5% by weight of amphoteric copolymer whose use is claimed in any one of claims 1 to 7,
 - 55 - from 0.1 to 20%, preferably from 0.2 to 10%, very particularly from 0.2 to 5%, by weight of nonionic surfactant.
18. Formulation according to claim 17, **characterized in that** the sodium silicate is in the form of cogranules of hydrated sodium silicate with an SiO₂/Na₂O ratio ranging from 1.5 to 3.5 and sodium carbonate, the weight ratio of silicate

to carbonate ranging from 5/95 to 45/55, preferably from 15/85 to 35/65.

Patentansprüche

1. Verwendung eines amphoteren, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Copolymers in einer "Zwei-in-Eins" oder "Drei-in-Eins"-Wasch- und Spülzusammensetzung für die Reinigung von Geschirr in einer Maschine, umfassend, in Form von polymerisierten Einheiten:

* (a) mindestens eine Monomerverbindung der allgemeinen Formel I:



in der:

- R₁ und R₄, unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe stehen;
- R₂ und R₃ unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen die Alkylgruppe eine lineare oder verzweigte C₁-C₆-Kette, vorzugsweise eine Methylgruppe ist;
- n und m ganze Zahlen zwischen 1 und 3 sind;
- X für ein Gegenion steht, das mit der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Natur des Polymers vereinbar ist;

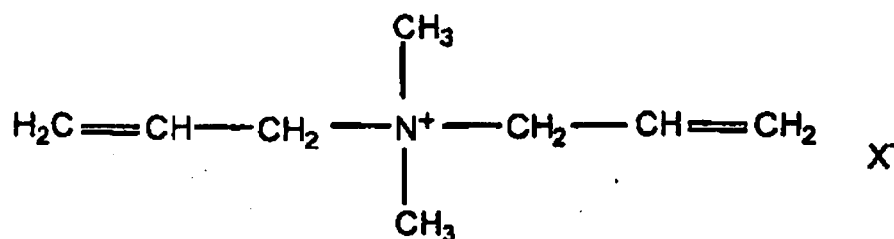
* (b) mindestens ein hydrophiles Monomer, das eine mit (a) copolymerisierbare Funktion mit saurem Charakter und mit der Fähigkeit trägt, im Anwendungsmilieu Ionen zu bilden,
 (c) gegebenenfalls mindestens eine hydrophile, ethylenisch ungesättigte Monomerverbindung mit neutraler Ladung, die eine oder mehrere hydrophile, mit (a) und (b) copolymerisierbare Gruppen trägt, wobei das Molverhältnis von a/b zwischen 15/85 und mindestens 50/50, vorzugsweise zwischen 25/75 und 45/55 beträgt,
 als Mittel zur Verhinderung der Wiederablagerung von Schmutz ("schmutzabweisendes Mittel").

2. Verwendung nach Anspruch 1), **dadurch gekennzeichnet, dass**

- R₁ für Wasserstoff steht,
- R₂ für Methyl steht,
- R₃ für Methyl steht,
- R₄ für Wasserstoff steht, und
- m und n gleich 1 sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1) oder 2), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ion X⁻ aus den Halogenidionen, vorzugsweise Chlor-, Sulfat-, Hydrosulfat-, Phosphat-, Citrat-, Formiat- und Acetationen ausgewählt wird.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 3), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Monomer (a) das DADMAC der folgenden Struktur ist:



in der X^- für Cl^- steht.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 4), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Monomer (b) aus den wasserlöslichen C_3 - C_8 -Carbon-, Sulfon-, Schwefel-, Phosphon- oder Phosphorsäuren mit einer monoethylenischen Ungesättigtheit, deren Anhydriden oder deren wasserlöslichen Salzen ausgewählt wird.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 5), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Monomer (c) gegebenenfalls aus Acrylamid, Vinylalkohol, C_1 - C_4 -Alkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure, C_1 - C_4 -Hydroxyalkylestern der Acrylsäure und Methacrylsäure, polyalkoxylierten Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure ausgewählt wird.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 6), **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses amphotere, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Copolymer ausgewählt wird aus
 - DADMAC-Acrylsäure-Copolymeren;
 - DADMAC-Maleinsäure-Copolymeren;
 - DADMAC-Itaconsäure-Copolymeren;
 wobei das Molverhältnis von DADMAC/Säuremonomer zwischen 15/85 und mindestens 50/50, vorzugsweise zwischen 25/75 und 45/55 beträgt.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 7), **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an amphoterem, wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Copolymer in der "Zwei-in-Eins" oder "Drei-in-Eins"-Wasch- und Spülzusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zwischen 0,01 Gew.-% und 10 Ges.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 Ges.-% und 0,5 Gew.-% liegt.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 8), **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wasch- und Spülzusammensetzung des Weiteren mindestens ein Tensid umfasst.
10. Verwendung Anspruch 9), **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses Tensid nicht ionisch ist.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 10), **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses amphotere, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Copolymer in Form einer festen Vorformulierung, vorzugsweise in der Form eines Granulats vorliegt, welches dieses amphotere Copolymer adsorbiert und/oder absorbiert auf einem festen, wasserlöslichen, anorganischen Träger umfasst.
12. Verwendung nach Anspruch 11), **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser anorganische Träger ein Natriumtripolyphosphat ist.
13. Verwendung nach Anspruch 11) oder 12), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis amphoterer Copolymer/anorganischer Träger, ausgedrückt als Trockengehalt, zwischen 5/95 und 50/50, vorzugsweise zwischen 10/90 bis 30/70 beträgt.
14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1) bis 13), **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wasch- und Spülzusammensetzung in Form einer Flüssigkeit, eines Gels, eines Pulvers, das gegebenenfalls kompaktiert ist, und vorzugsweise in Form von einschichtigen oder mehrschichtigen Tabletten vorliegt.
15. Verfahren zur Verbesserung der schmutzabweisenden Eigenschaften einer "Zwei-in-Eins" oder "Drei-in-Eins"-Wasch- und Spülzusammensetzung für die Reinigung von Geschirr in einer Maschine, durch Zugabe einer wirksa-

men Menge mindestens eines amphoteren, wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Copolymers, dessen Verwendung Gegenstand von einem der Ansprüche 1) bis 7) ist, gegebenenfalls in Form einer Vorformulierung wie sie in einem der Ansprüche 11) bis 13) beschrieben wurde, zu dieser Zusammensetzung.

- 5 **16.** Verfahren nach Anspruch 15), **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt dieses wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, amphoteren Copolymers in der "Zwei-in-Eins" oder "Drei-in-Eins"-Wasch- und Spülzusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zwischen 0,01 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 Gew.-% und 0,5 Gew.-% liegt.
- 10 **17.** "2-in-1"- oder "3-in-1"-Wasch- und Spülformulierung zum Reinigen von Geschirr in Geschirrspülmaschinen, umfassend:
- mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 60 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
 - ein Natriumsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 1 bis 4, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5, insbesondere von 1,7 bis 2,8, in einer Menge kleiner als 10 Gew.-%, insbesondere kleiner als 5 Gew.-%, mehr bevorzugt in einer Menge von 1 bis höchstens 5 Gew.-%,
 - von 0,02 bis 0,5 Gew.-% eines amphoteren Copolymers, dessen Verwendung Gegenstand von einem der Ansprüche 1) bis 7) ist,
 - von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-% eines nicht ionischen Tensids.
- 15 **18.** Formulierung nach Anspruch 17), **dadurch gekennzeichnet, dass** das Natriumsilikat in Form eines Cogranelats aus hydratisiertem Natriumsilikat mit einem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,5 bis 3,5, und einem Natriumcarbonat vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis von Silikat zu Carbonat von 5/95 bis 45/55, vorzugsweise von 15/85 bis 35/65 beträgt.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 015921 A [0002]
- EP 488868 A [0029]
- EP 561656 A [0029]
- US 4728455 A [0029]
- US 5114606 A [0029]
- US 5280117 A [0029]
- EP 909809 A [0029]
- US 5559261 A [0029]
- WO 9623859 A [0029]
- WO 9623860 A [0029]
- WO 9623861 A [0029]