



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C11D 3/38609 (2006.01); C11D 3/3951 (2006.01); C11D 3/3953 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015110083, 13.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2013

Дата регистрации:
02.10.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.08.2012 DE 102012215107.9

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2016 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 02.10.2018 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.03.2015

(86) Заявка РСТ:
IB 2013/056605 (13.08.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/030097 (27.02.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

АЙТИНГ Томас (DE),
МУССМАНН Нина (DE),
БЕНДА Константин (DE),
БАСТИГКАЙТ Торстен (DE),
О'КОННЕЛЛ Тимоти (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN102498207 A, 13.06.2012.

WO9523221 A1, 31.08.1995. WO2010056671
A1, 20.05.2010. WO2011036264 A1, 31.03.2011.
US5679630 A1, 21.10.1997. RU2136756 C1,
10.09.1999.

(54) ТВЕРДОЕ ПОСУДОМОЕЧНОЕ СРЕДСТВО С УЛУЧШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ
ПРОТЕАЗЫ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к области биотехнологии. Предложено предварительно дозированное, по существу твердое посудомоечное средство, содержащее протеазу, включающую аминокислотную последовательность, которая по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности, указанной в SEQ ID NO: 1, и у которой в положении 99 при подсчете в соответствии с SEQ ID NO: 1 имеется аминокислота, представляющая собой

глутаминовую кислоту (E) или аспарагиновую кислоту (D), и дополнительно источник пероксида водорода, катализатор отбеливания и активатор отбеливания. Предложено применение указанного посудомоечного средства или указанной входящей в его состав протеазы для удаления пригоревших загрязнений от пудинга на твердых поверхностях. Предложен способ удаления пригоревших загрязнений от пудинга на твердых поверхностях с помощью указанного посудомоечного средства или указанной

входящей в его состав протеазы. Группа изобретений позволяет улучшить эффективность

очистки пригоревших загрязнений от пудинга. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

R U 2 6 6 8 8 2 2 C 2

R U 2 6 6 8 8 2 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)
C12N 9/54 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C11D 3/38609 (2006.01); *C11D 3/3951* (2006.01); *C11D 3/3953* (2006.01)(21)(22) Application: **2015110083, 13.08.2013**(24) Effective date for property rights:
13.08.2013Registration date:
02.10.2018

Priority:

(30) Convention priority:
24.08.2012 DE 102012215107.9(43) Application published: **10.10.2016** Bull. № 28(45) Date of publication: **02.10.2018** Bull. № 28(85) Commencement of national phase: **24.03.2015**(86) PCT application:
IB 2013/056605 (13.08.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/030097 (27.02.2014)Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**AJTING Tomas (DE),
MUSSMANN Nina (DE),
BENDA Konstantin (DE),
BASTIGKAJT Torsten (DE),
O'CONNELL Timoti (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) SOLID DISHWASHER DETERGENT WITH IMPROVED PROTEASE PERFORMANCE**

(57) Abstract:

FIELD: biotechnology.

SUBSTANCE: group of inventions relates to biotechnology. Proposed is a pre-dosed substantially solid dishwasher detergent comprising a protease, comprising an amino acid sequence which is at least 80 % identical to the amino acid sequence given in SEQ ID NO: 1, and which, at position 99 in the count according to SEQ ID NO: 1, has the amino acid being glutamic acid (E) or aspartic acid (D) and further comprises a hydrogen peroxide source and a bleach catalyst, the bleach activator. Proposed is the use of

said dishwasher detergent or said protease included in the composition thereof to remove burned contamination from pudding on solid surfaces. Provided is a method for removing burned contamination from pudding on solid surfaces by means of said dishwasher detergent or said protease included therein.

EFFECT: group of inventions provides the improved cleaning efficiency of burnt contamination from pudding.

9 cl, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к области посудомоечных средств. Изобретение, в частности, касается предварительно дозированных, по существу твердых посудомоечных средств, которые содержат протеазы, а также способов, в которых применяют подобные средства. Кроме того, изобретение касается применения таких средств.

Потребителю предлагается широкое разнообразие форм посудомоечных средств. Помимо традиционных ручных посудомоечных средств, по мере распространения бытовых посудомоечных машин большое значение приобрели, в частности, машинные посудомоечные средства. Эти посудомоечные средства предлагаются потребителю обычно в твердом состоянии, например, в виде порошка или таблеток. Все в большей мере их предлагают пользователю в предварительно расфасованном виде, так что пользователю больше нет необходимости дозировать средство самостоятельно; вместо этого он обычно должен поместить в машину предварительно фасованную единицу средства.

Одна из основных целей изготовителей машинных моющих средств - это улучшение моющих свойств этих средств. Определенные виды загрязнений, в частности загрязнения от пудингов, а в особенности подгоревшие загрязнения от пудингов, представляют собой, однако, трудные загрязнения, которые часто не удаляются удовлетворительным образом. Современные посудомоечные средства, в особенности машинные посудомоечные средства, в смысле устранения таких загрязнений часто не удовлетворяют поставленным требованиям. Следовательно, по-прежнему существует потребность в посудомоечных средствах, а в их числе в машинных посудомоечных средствах, которые надежно удовлетворяют такие загрязнения. Это в особенности справедливо для предварительно дозированных, по существу твердых форм таких средств.

В публикации европейского патента EP 1921147 B1 раскрыты протеазы, которые, помимо стиральных порошков можно применять для машинной очистки твердых поверхностей, например, посуды. Эти протеазы отличаются тем, что в позиции 99 у них помимо других аминокислот может присутствовать глутаминовая кислота (Глу, Е).

Соответствующие протеазы раскрыты в публикациях международных заявок WO 2011/032988, WO 2011/141358, WO 2012/080201 и WO 2012/080202 как активные моющие компоненты соответствующих средств, хотя и только жидких составов, в особенности стиральных средств. Применение соответствующих протеаз в предварительно дозированных, по существу твердых посудомоечных средствах из уровня техники не следует.

В основе настоящего изобретения лежит задача представить предварительно дозированные, по существу твердые посудомоечные средства с улучшенной эффективностью очистки загрязнений от пудингов, в особенности пригоревших загрязнений от пудингов.

Объектом изобретения является предварительно дозированное, по существу твердое посудомоечное средство, в состав которого входит протеаза, включающая в себя последовательность аминокислот, которая по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности, приведенной как последовательность с идентификационным №1, и у которой в положении 99 при подсчете в соответствии с последовательностью под идентификационным №1 имеется аминокислота глутаминовая кислота (Е) или аспарагиновая кислота (D).

Неожиданно было обнаружено, что такие посудомоечные средства, которые включают в себя такие протеазы, характеризуются очень высокой эффективностью

очистки и, следовательно, демонстрируют очень хорошие показатели очистки трудноудаляемых загрязнений, в частности, загрязнений от пудингов, а применительно к ним - в особенности пригоревших загрязнений от пудингов. Предпочтительные варианты исполнения средств согласно изобретению демонстрируют такие выгодные

5 показатели очистки, в том числе и при низких температурах и/или при коротких моечных циклах. Низкая температура в рамках изобретения располагается предпочтительно между 10°C и 50°C, предпочтительно между 15°C и 45°C и особо предпочтительно между 20°C и 40°C. Короткий моечный цикл предпочтительно длится максимум 60 минут, 45 минут или всего лишь максимум 30 минут.

10 "Показатель очистки" описывает способность посудомоечного средства, в особенности машинного посудомоечного средства, частично или полностью удалить имеющееся загрязнение. В рамках настоящего изобретения как посудомоечное средство, включающее в себя протеазу, либо, соответственно, образованный этим средством моющий раствор, так и сама протеаза демонстрируют некоторые конкретные показатели

15 очистки. Таким образом, показатели очистки фермента вносят свой вклад в показатели очистки средства либо, соответственно, образованного средством моющего раствора.

Под моющим раствором подразумевают тот содержащий посудомоечное средство рабочий раствор, который воздействует на твердые поверхности и, соответственно, вступает в контакт с имеющимися на твердых поверхностях загрязнениями. Моющий

20 раствор обычно образуется, когда начинается процесс мойки и посудомоечное средство разбавляют водой, например, в посудомоечной машине или в другой подходящей емкости.

Понятие предварительно дозированного посудомоечного средства охватывает все формы конфекционирования, которые выполнены так, что пользователь перед

25 процедурой мытья посуды не должен отмерять дозу. Следовательно, средство предпочтительно поступает в распоряжение потребителя разделенным на порции, в особенности так, чтобы к процедуре мойки ему следовало подготовить только одну порцию средства. Поэтому предварительно дозированное средство имеет вид заранее изготовленных единиц дозировки. Особо предпочтительная предварительная дозировка

30 - это таблетка. Еще одна особо предпочтительная предварительная дозировка - это, например, заданное количество порошка, которое представлено в единице упаковки. Необходимое для процедуры мойки количество порошка заключено, например, в водорастворимую пленку (фольгу), которая растворяется в начале процедуры мойки и высвобождает посудомоечное средство. Такие виды упаковки часто называют

35 "Pouches" ("пакетики-подушечки").

Посудомоечное средство по существу твердое. Это означает, что хотя посудомоечное средство и может содержать жидкие компоненты, но не находится преимущественно в жидком состоянии, а напротив, в совокупности выглядит не жидким. Обычно средство содержит менее чем 50 вес.-% жидких компонентов. В порядке повышения

40 предпочтительности средство содержит менее чем 60 вес.-%, менее чем 70 вес.-%, менее чем 80 вес.-%, менее чем 85 вес.-%, менее чем 90 вес.-%, менее чем 95 вес.-% и особо предпочтительно менее чем 99 вес.-% жидких компонентов. Крайне предпочтительно, чтобы оно содержало только твердые компоненты. В этом контексте понятие "твердые компоненты" охватывает любую твердую форму конфекционирования, например,

45 порошки, гранулы, экструдаты или таблетки или другие формованные изделия.

Содержащаяся в стиральном порошке или моющем средстве протеаза включает в себя последовательность аминокислот, которая по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности, приведенной как последовательность с

идентификационным №1, и у которой в положении 99 при подсчете в соответствии с последовательностью под идентификационным №1 имеется аминокислота глутаминовая кислота (E) или аспарагиновая кислота (D). По нарастающей предпочтительно, чтобы аминокислотная последовательность на 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, а крайне предпочтительно - на 99% была идентична аминокислотной последовательности, приведенной под №1.

Последовательность с идентификационным №1 - это последовательность зрелой (взрослой) щелочной протеазы из *Bacillus lentus* DSM 5483, которая раскрыта в международной заявке на патент WO 92/21760, и на раскрытие которой дана ссылка в явном виде.

Крайне предпочтительная согласно изобретению протеаза обладает аминокислотной последовательностью, которая в положениях 1-98 и 100-269 соответствует последовательности с идентификационным №1, а в положении 99 при подсчете согласно последовательности идент.-№1 содержит аминокислоту Глутаминовая кислота (E).

Такая протеаза приведена как последовательность под идент.-№2.

Еще одна крайне предпочтительная согласно изобретению протеаза обладает аминокислотной последовательностью, которая в положениях 1-98 и 100-269 соответствует последовательности с идентификационным №1, а в положении 99 при подсчете согласно последовательности идент.-№1 содержит аминокислоту

Аспарагиновая кислота (D). Такая протеаза приведена как последовательность под идент.-№3.

Идентификацию последовательностей нуклеиновых кислот или аминокислотных последовательностей осуществляют путем сравнения последовательностей. Такое сравнение выполняют, приводя в соответствие друг другу сходные участки

нуклеотидных или аминокислотных последовательностей. Это сравнение последовательностей осуществляют предпочтительно на основании утвердившегося на уровне техники обычно используемого алгоритма BLAST (ср., например, с публикациями Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215: 403-410 и Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S. 3389-3402), и принципиальная суть его состоит в том, что сходные участки чередования нуклеотидов или аминокислот в последовательности нуклеиновых кислот или аминокислотной последовательности приводят в соответствие друг другу.

Таблица соответствия этих позиций называется «выравниванием» (Alignment). Еще один алгоритм, доступный из уровня техники, - это алгоритм FASTA. Сравнение последовательностей (выравнивания), в особенности множественные сравнения последовательностей, обычно создают с помощью компьютерных программ. Например, часто используют серию Clustal (ср., например, Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) или программы, основывающиеся на этих программах либо же, соответственно, алгоритмах. В рамках настоящего изобретения сравнения последовательностей и выравнивания предпочтительно создают с помощью компьютерной программы Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) с предварительно заданными стандартными (Default) параметрами.

Такое сравнение позволяет сделать высказывание о сходстве прошедших сравнение

последовательностей друг с другом. Его обычно выражают в процентах идентичности, то есть в виде доли идентичных нуклеотидов или аминокислот в тех же самых положениях либо же в положениях, соответствующих друг другу при выравнивании.

Более широко трактуемый термин «гомология» в случае аминокислотных

последовательностей включает в рассмотрение консервированные замены аминокислот, то есть аминокислоты со сходными свойствами, поскольку в пределах белка они по большей части несут сходные функции или же обладают сходной активностью. Поэтому сходство прошедших сравнение последовательностей можно выражать в проценте гомологии или в проценте сходства. Данные об идентичности и/или гомологичности можно получать о целых полипептидах или генах или только об отдельных участках. Поэтому гомологичные или идентичные участки различных последовательностей нуклеиновых кислот или аминокислотных последовательностей определяют по соответствиям в последовательностях. Функции их часто одинаковы или сходны. Они должны быть невелики и включать в себя лишь немногие нуклеотиды или аминокислоты. Такие небольшие участки часто исполняют важнейшие для всей активности белка функции. Поэтому может быть целесообразно применять соответствия последовательностей только к отдельным, при необходимости малым участкам. В настоящей заявке, однако, если не указано иное, данные об идентичности либо гомологии относятся в каждом случае к общей длине последовательности нуклеиновых кислот или аминокислотной последовательности, приведенной в каждом случае.

Еще в одной форме исполнения этого объекта изобретения моющее или чистящее средство отличается тем, что протеаза включает в себя аминокислотную последовательность, которая, как изложено выше, идентична аминокислотной последовательности, приведенной с идентификационным №1 и которую получают либо, соответственно, можно получать из протеазы согласно последовательности идент.-№1 путем однократного или многократного консервативного замещения аминокислот, причем протеаза в положении 99 все еще содержит предусмотренные для этого положения аминокислоты, как это изложено выше. Термин "консервативное замещение аминокислот" означает замену (замещение) аминокислотного остатка на другой аминокислотный остаток, причем эта замена не приводит к изменению полярности или заряда в положении замененной аминокислоты, например, замена неполярного аминокислотного остатка на другой неполярный аминокислотный остаток. К числу консервативных замен аминокислот в рамках изобретения относятся, например: G=A=S, I=V=L=M, D=E, N=Q, K=R, Y=F, S=T, G=A=I=V=L=M=Y=F=W=P=S=T.

В порядке нарастания предпочтительности посудомоечное средство согласно изобретению содержит протеазу в количестве 1×10^{-8} -10 вес.-%, от 0,00001 до 2 вес.-%, от 0,001 до 1 вес.-%, от 0,007 до 0,8 вес.-%, от 0,025 до 0,5 вес.-% и особо предпочтительно от 0,04 до 0,38 вес.-%, относительно общего белкового содержания протеазы. Концентрацию белка можно определить с помощью известных методов, например, метода ВСА (бихинолиновая кислота; 2,2'-бихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота) или биуретового метода (A. G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766).

Также протеазу можно адсорбировать на носителях и/или заключить в вещества-оболочки, чтобы защитить ее от преждевременной инактивации. В моющем растворе, то есть в условиях применения, фермент высвобождается и может оказать свое катализирующее действие.

Еще одна форма исполнения посудомоечного средства согласно изобретению включает в себя также активатор отбеливания. Эти вещества предпочтительно

представляют собой усиливающие отбеливание соли переходных металлов либо, соответственно, комплексы переходных металлов, как, например, саленовые или карбонильные комплексы марганца, железа, кобальта, рутения или молибдена. Также можно применять в качестве катализаторов отбеливания комплексы марганца, железа, кобальта, рутения, молибдена, титана, ванадия и меди с содержащими азот

трехпозиционными (трипод) лигандами, а также амминовые комплексы кобальта, железа, меди и рутения.

С особой предпочтительностью применяют комплексы марганца в степени окисления II, III, IV или IV, которые предпочтительно содержат один или несколько макроциклических лигандов с функцией донора N, NR, PR, O и/или S. Предпочтительно применяют лиганды, имеющие функцию донора азота. При этом особо предпочтительно применять в средствах согласно изобретению катализатор(ы) отбеливания, которые в качестве макромолекулярных лигандов содержат 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан (Me-TACN), 1,4,7-триазациклононан (TACN), 1,5,9-триметил-1,5,9-триазациклододекан (Me-TACD), 2-метил-1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан (Me/Me-TACN) и/или 2-метил-1,4,7-триазациклононан (Me/TACN). Примеры подходящих комплексов марганца - это $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc}=\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.

Посудомоечные средства, в особенности машинные посудомоечные средства, отличающиеся тем, что они содержат катализатор отбеливания, выбранный из группы, усиливающих отбеливание солей переходных металлов и комплексов переходных металлов, предпочтительно из группы комплексов марганца с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном (Me-TACN) или 1,2,4,7-тетраметил-1,4,7-триазациклононаном (Me/Me-TACN), согласно изобретению предпочтительны, поскольку благодаря вышеуказанным катализаторам отбеливания можно, в частности, существенно улучшить результат очистки.

Вышеуказанные усиливающие отбеливание комплексы переходных металлов, в особенности с центральными атомами Mn и Co, предпочтительно применяются в количестве до 5 вес.-%, в частности от 0,0025 вес.-% до 1 вес.-% и особо предпочтительно от 0,01 вес.-% до 0,30 вес.-%, в каждом случае относительно совокупной массы средства, содержащего катализаторы отбеливания. В особых случаях можно, однако, использовать также и большее количество катализатора отбеливания.

В таком другом варианте исполнения посудомоечное средство согласно изобретению содержит еще и источник пероксида водорода. Это соединения, которые в воде выделяют либо, соответственно, могут выделять H_2O_2 . Целесообразно, чтобы источник пероксида водорода представлял собой отбеливатель, причем согласно изобретению предпочтительны содержащие кислород отбеливатели.

Среди соединений, действующих как отбеливатели и выделяющих в воде H_2O_2 , особое значение имеют перкарбонат натрия, тетрагидрат пербората натрия и моногидрат пербората натрия. Прочие пригодные к применению отбеливатели - это, например, пероксипирофосфаты, пергидраты цитрата, а также выделяющие H_2O_2 перкислые соли или перкислоты, как, например, пербензоаты, пероксофталаты, диперазелаиновая кислота, фталоиминоперкилоста или дипердодекановая кислота.

Кроме того, можно также применять отбеливатели из группы органических

отбеливателей. Типичные органические отбеливатели - это диацилпероксиды, как, например, дибензоилпероксид. Прочие типичные органические отбеливатели - это пероксикислоты, причем в качестве примеров в особенности следует назвать алкилпероксикислоты и арил пероксикислоты.

Предпочтительно, чтобы источник пероксида водорода присутствовал в посудомоечном средстве согласно изобретению в количестве 2-30 вес.-% и в порядке нарастания предпочтений 4-25 вес.-%, 5-20 вес.-% и особо предпочтительно 6-15 вес.-%, в каждом случае относительно общей массы посудомоечного средства. Кроме того, предпочтительные посудомоечные средства отличаются тем, что посудомоечное средство, в каждом случае относительно общей массы посудомоечного средства, содержит от 2 до 20 вес.-%, предпочтительно от 3 до 18 вес.-%, а в особенности от 4 до 15 вес.-%, перкарбоната натрия.

Следовательно, особо предпочтительные формы исполнения посудомоечных средств согласно изобретению отличаются тем, что катализатор отбеливания выбирают из группы усиливающих отбеливание солей переходных металлов и комплексов переходных металлов, предпочтительно из комплексов марганца с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном (Me-TACN) или 1,2,4,7-тетраметил-1,4,7-триазациклононаном (Me/Me-TACN), а источник пероксида водорода - это перкарбонат натрия, натрия перборат-тетрагидрат, или натрия перборат-моногидрат, или их комбинация. Крайне предпочтительно, чтобы катализатор отбеливания представлял собой комплекс марганца с 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном (Me-TACN), в особенности $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$, или 1,2,4,7-тетраметил-1,4,7-триазациклононаном (Me/Me-TACN), или их смесь, а источником пероксида водорода был бы перкарбонат натрия. Целесообразно, если в упомянутых комбинациях катализатор отбеливания и источник пероксида водорода присутствуют в каждом случае в упомянутых выше количествах.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, могут также содержать активаторы отбеливания, например, чтобы добиваться улучшения эффективности отбеливания при температурах 60°C и ниже. В качестве активаторов отбеливания можно использовать соединения, которые в условиях пергидролиза дают в результате алифатические пероксокарбоновые кислоты предпочтительно с 1-10 атомами, в особенности с 2-4 атомами, и/или при необходимости замещенную пербензойную кислоту. Можно применять вещества, которые несут О- и/или N-ацильные группы с указанным количеством атомов углерода и/или при необходимости замещенные бензоиловые группы. Предпочтительны многократно замещенные алкилендиамины, причем особо хорошо пригодным оказался тетраацетилэтилендиамин (TAED).

Эти активаторы отбеливания в частности TAED, предпочтительно применяют в количествах 0,1-10 вес.-%, в частности 0,1-8 вес.-%, в особенности 2-8 вес.-% и особо предпочтительно 2-6 вес.-%, в каждом случае относительно общей массы содержащего активаторы отбеливания средства.

В предпочтительной форме исполнения изобретения посудомоечное средство согласно изобретению представляет собой машинное посудомоечное средство. По критериям настоящего изобретения машинными посудомоечными средствами называют составы, которые можно применять для очистки загрязненной посуды в процесса машинной мойки посуды. При этом машинные посудомоечные средства согласно изобретению отличаются, например, от машинных ополаскивателей, которые всегда применяют в комбинации с машинными посудомоечными средствами и не демонстрируют

собственного моющего действия.

К отмываемой машинным способом посуде часто предъявляют более высокие требования, чем к посуде, мытой вручную. Так, после машинной мойки посуда не только не должна быть свободна от остатков пищи, но также, например, не должна
5 иметь белесых пятен, в основе которых жесткость воды или другие минеральные соли и которые имеют происхождение в высохших водных каплях ввиду недостатка смачивающих агентов. Современные машинные посудомоечные средства удовлетворяют этим требованиям благодаря интеграции моющих действующих веществ, и/или действующих веществ, обеспечивающих уход, и/или действующих веществ-
10 ополаскивателей и известны потребителю, например, как посудомоечные средства "2 в 1" или "3 в 1". В качестве существенного для мойки, а также ополаскивания компонента машинные посудомоечные средства содержат каркасные вещества. Эти каркасные вещества, во-первых, повышают щелочность моющего состава, причем при росте щелочности происходит эмульгация и омыление жиров и масел, а во-вторых, благодаря
15 комплексованию содержащихся в растворе ионов кальция уменьшают жесткость воды в моющем составе.

В другой форме исполнения изобретения посудомоечное средство отличается тем, что оно представлено в виде сыпучего порошка или в виде формованного изделия, в частности, таблетки.

20 Сыпучий порошок предпочтительно обладает насыпной массой от 300 г/л до 1200 г/л, в частности от 500 г/л до 900 г/л или от 600 г/л до 850 г/л.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, предпочтительно имеют форму формованного изделия, в частности, прессовки (компактата), прежде всего - таблетки. Формованные изделия
25 могут, однако, представлять собой и гранулят, которые содержится в мешке или в литой форме.

Средства согласно изобретению можно оформлять в виде однофазных или многофазных продуктов. Предпочтительны, в частности, машинные посудомоечные средства с одной, двумя, тремя или четырьмя фазами. Машинные посудомоечные
30 средства, отличающиеся тем, что они находятся в виде предварительно изготовленной единицы дозирования с двумя или более фазами, особо предпочтительны. В частности, особо предпочтительны двухфазные или многофазные таблетки, например, многослойные таблетки, в особенности многослойные таблетки с выемкой и находящимся в выемке формованным изделием.

35 Машинные посудомоечные средства согласно изобретению предпочтительно предварительно конфекционируют в единицы дозирования. Эти единицы дозирования предпочтительно включают в себя необходимое для одной процедуры мойки количество активных в стирке или мойке веществ. Масса предпочтительных единиц дозирования находится между 12 и 30 г, предпочтительно между 14 и 26 г и в частности между 15 и
40 22 г.

Объем вышеперечисленных единиц дозирования, а также их геометрическую форму особо предпочтительно выбирать так, чтобы была обеспечена пригодность предварительно конфекционированных единиц через камеру дозирования посудомоечной машины. Соответственно, предпочтительно, чтобы объем единицы
45 дозирования составлял от 10 до 35 мл, целесообразно от 12 до 30 мл, а в особенности от 15 до 25 мл.

В предпочтительных формах исполнения машинные посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности предварительно изготовленные единицы

дозирования, обладают водорастворимой оболочкой.

Изготовление твердых средств согласно изобретению не представляет трудностей, и его можно осуществлять известным образом, например, путем распылительной сушки или грануляции, причем ферменты и возможные другие чувствительные к температуре компоненты, как, например, отбеливатели, при необходимости добавляют отдельно 5 позже. Для изготовления средств согласно изобретению с увеличенной насыпной массой, в особенности в пределах от 650 г/л до 950 г/л, предпочтителен способ с этапом экструзии.

Изготовление формованных изделий согласно изобретению, в особенности таблеток 10 моющего средства, предпочтительно осуществлять известным специалисту методом, путем прессовки конкретных исходных веществ. Для изготовления таблеток предварительную смесь сдавливают в так называемой матрице между двумя пуансонами с формированием твердого брикетированного продукта. Этот процесс, который в дальнейшем кратко называется таблетированием, подразделяется на четыре этапа: 15 дозирование, уплотнение (эластическая деформация), пластическая деформация и выброс. Таблетирование при этом предпочтительно осуществлять на так называемых круглых (круговых, циркулярных) прессах.

При таблетировании с помощью циркуляционных прессов оказалось выгодным проводить таблетирование при, по возможности, минимальных колебаниях массы 20 таблетки. Таким образом, можно также уменьшить колебания твердости таблетки. Минимизации колебаний веса можно добиться следующим образом:

- применение пластиковых вставок с малыми допусками по толщине,
- малая скорость вращения ротора,
- большие питатели,
- 25 - согласование скорости вращения лопастей питателя и скорости вращения ротора,
- питатель с постоянным уровнем порошка,
- разъединение питателя и предварительного размещения порошка.

Предусмотренные для таблетирования компоненты можно помещать в матрицу в форме общей предварительной смеси в виде частиц или в форме отдельных одиночных 30 порошков или гранулятов, со сдвигом по времени или одновременно, причем дозировка предварительно изготовленной смеси в виде частиц предпочтительна.

Неожиданно было обнаружено, что грануляты, применяемые для изготовления формованных изделий, удается особо хорошо спрессовывать. Так, предпочтительно с применением усилия прессовки в 40-65 кН, особо предпочтительно 48-60 кН, можно 35 получать компактаты с жесткостью в пределах от 150 Н до 250 Н, в особенности в пределах от 200 до 230 Н, которые сверх того обладают особо хорошей сыпучестью. Таким образом, грануляты, предпочтительно с относительно малым усилием прессовки, можно спрессовывать в компактаты с относительно высокой жесткостью, которые сверх того предпочтительно характеризуются очень хорошей сыпучестью.

40 Соответственно, напротив, выгодно, что для изготовления компактатов меньшей жесткости предпочтительно следует применять меньшее усилие прессовки, чем для изготовления обычных компактатов.

Еще в одной предпочтительной форме исполнения состава согласно изобретению, в особенности формованные изделия, содержат частицы поливинилпирролидона. В 45 числе прочего эти частицы облегчают распад формованных изделий и служат, соответственно, средствами, способствующими распаду, либо, соответственно, средствами разрушения таблеток. Согласно изобретению оказалось особо целесообразным применять частицы поливинилпирролидона со средним диаметром

частиц от 100 до 150 мкм, в особенности со средним диаметром частиц от 110 до 130 мкм.

Под понятием "средний диаметр частиц" либо "средний диаметр" в рамках настоящего изобретения подразумевают усредненный по объему диаметр частиц D_{50} , который
 5 можно определить обычными методами. Усредненный по объему диаметр частиц D_{50} - это та точка на графике распределения частиц по размеру, в которой 50 об.-% частиц имеют диаметр меньше указанного в точке, а 50 об.-% - диаметр больше указанного. Средние значения диаметра частиц можно, в частности, определить с помощью
 10 динамического светорассеяния, которое обычно проводят с разбавленными суспензиями, содержащими, например, от 0,01 до 1 вес.-% частиц.

Особо предпочтительно, чтобы у частиц ПВП не только средний диаметр был от 100 до 150 мкм, в особенности от 110 до 130 мкм, но и также чтобы сверх того у
 15 использованных частиц размер предпочтительно полностью находился в приведенных интервалах. Это обеспечивают, применяя фракции с размером зерна, соответствующим указанным величинам частиц, полученные просеиванием.

Предпочтительно, чтобы частицы ПВП присутствовали в составах согласно изобретению, в особенности в формованных изделиях, в количестве от 0,1 до 5 вес.-%, в частности в количестве от 0,2 до 3 вес.-%, прежде всего в количестве от 0,3 до 1,8 вес.-%.

20 Действие средств, способствующих распаду, как правило, состоит в том, что при поступлении воды их объем увеличивается, причем с одной стороны увеличивается собственный объем (набухание), но с другой стороны, однако, посредством выделения газов можно создать давление, из-за которого таблетка распадется на меньшие частицы. В дополнение или в качестве альтернативы частицам ПВП в составах, в особенности
 25 формованных изделиях согласно изобретению, могут содержаться и прочие средства, способствующие распаду, например, системы карбоната и лимонной кислоты или карбонат в комбинации с другими органическими кислотами, синтетические полимеры или натуральные полимеры либо, соответственно, модифицированные натуральные
 30 вещества, например, целлюлоза и крахмал и их производные, а также альгинаты или производные казеина. Кроме того, в качестве прочих средств, способствующих распаду, можно применять и вспенивающиеся (шипучие) системы. Предпочтительные вспенивающиеся системы состоят как минимум из двух компонентов, которые реагируют друг с другом с образованием газов, например, из карбоната и/или гидрокарбоната
 35 щелочного металла, а также закисляющего средства, которое пригодно для того, чтобы высвободить диоксид углерода из солей щелочных металлов в водном растворе. Средство закисления, которое высвобождает диоксид углерода из солей щелочных металлов в одном растворе, это, например, лимонная кислота.

Прочие вспомогательные средства дезинтеграции, постольку, поскольку их
 40 используют, целесообразно применять в количестве от 0,1 до 10 вес.-%, предпочтительно от 0,2 до 5 вес.-% а в особенности от 0,5 до 2 вес.-%, в каждом случае относительно совокупной массы средства, содержащего вспомогательные агенты дезинтеграции.

В других вариантах исполнения формы средств согласно изобретению могут также состоять из нескольких фаз, а также быть представлены в сжатой или не сжатой форме. Кроме того, средство согласно изобретению может быть упаковано в емкость,
 45 предпочтительно в воздухопроницаемую емкость, из которой оно высвобождается незадолго до употребления или в течение процесса мойки.

Еще в одной форме исполнения изобретения посудомоечное средство согласно изобретению дополнительно включает в себя по меньшей мере еще один компонент,

выбранный из группы, которую образуют каркасное вещество, поверхностно-активное вещество, анионный полимер, а также их комбинации. Еще в одной форме исполнения изобретения посудомоечное средство согласно изобретению по существу не содержит фосфатов. Не содержащие фосфатов посудомоечные средства согласно изобретению

5 выгодны особенно в экологическом отношении.

Компоненты средства предпочтительно согласовывать друг с другом.

Предпочтительна синергия в смысле мощности очистки, и/или эффективности ополаскивания, и/или ингибирования отложений. Особо предпочтительно синергическое действие, которое присутствует в температурном диапазоне между 10°C и 60°C, в

10 частности, в температурном диапазоне от 10°C до 70°C, от 10°C до 60°C, от 10°C до 50°C, от 15°C до 50°C от 20°C до 45°C и от 20°C до 40°C.

К группе предпочтительных каркасных веществ (структурообразователей,) относятся в особенности цитраты, а также карбонаты и органические сопутствующие каркасные вещества. При этом термин "цитрат" охватывает как лимонную кислоту, так и ее соли,

15 в особенности ее соли со щелочными металлами. Особо предпочтительные посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, содержат лимонную кислоту и цитрат, предпочтительно цитрат натрия, в количествах от 5 до 60 вес.-%, целесообразно - от 10 до 50 вес.-%, а в особенности от 15 до 40 вес.-%.

Особо предпочтительно применение карбоната (карбонатов) и/или гидрокарбоната (гидрокарбонатов), предпочтительно карбоната (карбонатов) щелочных металлов, особо предпочтительно карбоната натрия, в количествах от 5 до 50 вес.-%,

20 предпочтительно от 10 до 40 вес.-%, а в особенности от 15 до 30 вес.-%, в каждом случае относительно массы посудомоечного средства.

В качестве органических сопутствующих каркасных веществ следует упомянуть, в частности, поликарбоксилаты / поликарбоновые кислоты и фосфонаты. Описание этих классов веществ приведено ниже.

Пригодные к применению органические каркасные вещества - это, например, применимые в форме свободной кислоты и/или ее натриевых солей поликарбоновые

30 кислоты, причем под поликарбоновыми кислотами подразумевают такие карбоновые кислоты, которые несут более одной кислотной функциональной группы. Их примеры - это адипиновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, яблочная кислота, винная кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, сахарные кислоты, аминокарбоновые кислоты, нитрилтриуксусная кислота (НТК), а также их смеси.

Помимо своего действия как структурообразователя (каркасного вещества) свободные кислоты также обладают свойством закисляющего компонента и таким образом служат также и для установления более низкого и более мягкого значения pH средств согласно изобретению. При этом следует в особенности упомянуть янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, глюконовую кислоту и их произвольные смеси.

40 К числу комплексообразующих фосфонатов помимо 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты принадлежит ряд различных соединений, как, например, диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMP). В настоящей заявке предпочтительны в особенности гидроксиалкан-фосфонаты либо, соответственно, аминоканфосфонаты. Среди гидроксиалканфосфонатов особое значение в качестве сопутствующего каркасного вещества (структурообразователя) имеет 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонат (HEDP). Его предпочтительно применяют в виде натриевой соли, причем динатриевая соль имеет нейтральную реакцию, а тетранатриевая соль - щелочную (pH 9). В качестве аминоканфосфонатов предпочтительно применяют этилендиамин-

тетраметиленфосфонат (EDTMP), диэтилентриаминпентаметиленфос-фонат (DTPMP), а также их более высокие гомологи. Их предпочтительно применяют в форме натриевых солей с нейтральной реакцией, например, в виде гексанатриевой соли EDTMP либо, соответственно, гептанатриевой и октанатриевой соли DTPMP. При этом в качестве

5 каркасного вещества из класса фосфонатов предпочтительно применяют HEDP. Кроме того, аминоканфосфонаты обладают выраженной способностью связываться с тяжелыми металлами. Соответственно, в особенности если средства также содержат отбеливатель, может оказаться предпочтительно применять аминоканфосфонаты, в особенности DTPMP, или смеси указанных фосфонатов.

10 Посудомоечное средство, в особенности машинное посудомоечное средство, предпочтительное в рамках настоящей заявки, содержит один или несколько фосфонатов из нижеследующей группы

- a) аминотриметиленфосфоновая кислота (ATMP) и/или ее соли;
- b) этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMP) и/или ее соли;
- 15 c) диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMP) и/или ее соли;
- d) 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP) и/или ее соли;
- e) 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (PBTC) и/или ее соли;
- f) гексаметилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (HDTMP) и/или ее соли;
- g) нитрилотри(метиленфосфоновая кислота) (NTMP) и/или ее соли.

20 Особо предпочтительны машинные посудомоечные средства, в которых в качестве фосфонатов содержится 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP) или диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMP).

Кроме того, посудомоечные средства, в частности, машинные посудомоечные средства согласно изобретению могут содержать два или более различных фосфоната.

25 Целесообразно, чтобы массовая доля фосфонатов в общей массе посудомоечных средств согласно изобретению, в особенности машинных посудомоечных средств, составляла от 1 до 8 вес.-%, предпочтительно от 1,2 до 6 вес.-%, а в особенности от 1,5 до 4 вес.-%.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные

30 посудомоечные средства, могут содержать поверхностно-активное вещество или несколько поверхностно-активных веществ, причем в особенности можно применять анионные ПАВ, неионные ПАВ и их смеси.

Среди анионных ПАВ предпочтительны те, которые несут по меньшей мере одну сульфатную или сульфонатную группу. Анионный ПАВ по меньшей мере с одной

35 сульфатной или сульфонатной группой предпочтительно выбирают из сульфатов жирных спиртов, алкансульфонатов и алкилбензолсульфонатов. При этом предпочтительны сульфаты жирных спиртов (FAS) с 12-18 атомами углерода, например, Sulfopon K 35 (Cognis, Германия), вторичные алкансульфонаты (SAS) с 13-17 атомами углерода, например, Hostapur SAS 93 (Clariant, Германия), а также линейные

40 алкилбензолсульфонаты с 8-18 атомами углерода, в частности, додецилбензолсульфонат (LAS).

Согласно изобретению под понятиями "сульфат" и "сульфонат", помимо соответствующих анионных соединений, присутствующих в форме солей, также подразумевают и свободные кислоты, то есть соответствующие алкилсерные кислоты

45 либо, соответственно, алкилсульфоновые кислоты.

Предпочтительно, чтобы в посудомоечных средствах согласно изобретению присутствовало анионное ПАВ по меньшей мере с одной сульфатной или сульфонатной группой в количестве от 0,1 до 20 вес.-%, особо предпочтительно от 0,5 до 15 вес.-%, в

частности от 2,5 до 10 вес-%.

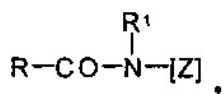
В качестве неионных ПАВ могут быть использованы все известные специалисту неионные ПАВ. В качестве неионных ПАВ можно применять, например, алкилгликозиды общей формулы $RO(G)_x$, в которой R соответствует первичному прямоцепочечному

или разветвленному по метилу, в особенности разветвленному по метилу в положении 2 алифатическому остатку с 8-22, предпочтительно с 12-18 атомами углерода, а G - это символ, означающий глюкозную единицу с 5 или 6 атомами углерода, предпочтительно глюкозу. Степень олигомеризации x, которая означает распределение моногликозидов и олигогликозидов, это произвольное число от 1 до 10, предпочтительно, чтобы x составлял от 1,2 до 1,4.

Еще один класс предпочтительно применяемых неионных ПАВ, которые используют либо как единственный неионный ПАВ, либо в комбинации с другими неионными ПАВ, это алкоксилированные, предпочтительно этоксилированные или этоксилированные и пропоксилированные алкиловые эфиры жирных кислот, предпочтительно с 1-4 атомами углерода в алкильной цепи.

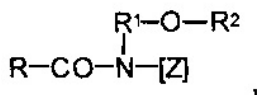
Также могут быть пригодны к применению неионные ПАВ типа аминоксидов, например, N-кокосалкил-N,N-диметиламинооксид и N-тальгалкил-N,N-дигидроксиэтиламинооксид и алканоламиды жирных кислот. Количество этих неионных ПАВ предпочтительно не превышает количество этоксилированных жирных спиртов, в особенности - составляет не более половины его.

Прочие пригодные к применению ПАВ - это амиды полигидроксижирных кислот формулы



в которой R означает алифатический ациловый остаток с 6-22 атомами углерода, R^1 означает водород, алкиловый или гидроксиалкиловый остаток с 1-4 атомами углерода, [Z] означает линейный или разветвленный полигидроксиалкиловый остаток с 3-10 атомами углерода и 3-10 гидроксильными группами. Амиды полигидроксижирных кислот представляют собой известные вещества, которые обычно можно получать восстановительным аминированием восстанавливающего сахара аммиаком, алкиламином или алканоламином и последующим ацилированием жирной кислотой, алкиловым эфиром жирной кислоты или хлоридом жирной кислоты.

К группе амидов полигидроксижирных кислот также принадлежат соединения формулы



в которой R означает линейный или разветвленный алкиловый или алкениловый остаток 7-12 атомами углерода, R^1 означает линейный, разветвленный или циклический алкиловый остаток или ариловый остаток с 2-8 атомами углерода, а R^2 означает линейный, разветвленный или циклический алкиловый остаток, или ариловый остаток, или оксиалкиловый остаток с 1-8 атомами углерода, причем предпочтительны алкиловые остатки с 1-4 атомами углерода или фениловые остатки, а [Z] означает линейный полигидроксиалкиловый остаток, алкильная цепь которого замещена по меньшей мере

двумя гидроксильными группами, или алкоксилированные, предпочтительно этоксилированные или пропоксилированные производные этого остатка.

[Z] предпочтительно получают путем восстановительного аминирования восстановленного сахара, например, глюкозы, фруктозы, мальтозы, лактозы, галактозы, маннозы или ксилозы. Соединения, замещенные N-алкоксигруппой или N-арилоксигруппой можно преобразовать в желательные амиды полигидроксижирных кислот путем реакции с метиловыми эфирами жирных кислот в присутствии спирта как катализатора.

В качестве предпочтительных поверхностно-активных веществ применяют слабо пенящиеся неионные ПАВ. С особым предпочтением моющие и чистящие средства, в особенности моющие средства для мойки посуды, а среди них предпочтительно - для машинной мойки посуды, содержат неионные ПАВ из группы алкоксилированных спиртов. В качестве неионных ПАВ предпочтительно применяют алкоксилированные, предпочтительно - этоксилированные, в особенности первичные спирты, целесообразно с 8-18 атомами углерода и в среднем 1-12 моль этиленоксида (ЭО) на моль спирта, в которых спиртовой остаток может быть линейным или предпочтительно разветвленным по метилу в положении 2 либо, соответственно, содержать в смеси линейные и разветвленные по метилу остатки, как они обычно представлены в остатках оксоспиртов. В особенности, однако, предпочтительны этоксилаты спиртов с линейными остатками спиртов естественного происхождения с 12-18 атомами углерода, например, из кокосового, пальмового спирта, тальгового жирного спирта или олеилового спирта и в среднем с 2-8 моль ЭО на моль спирта. К предпочтительным этоксилированным спиртам принадлежат, например, спирты с 12-14 атомами углерода с 3 ЭО или 4 ЭО, спирты с 9-11 атомами углерода с 7 ЭО, спирты с 13-15 атомами углерода с 3 ЭО, 5 ЭО, 7 ЭО или 8 ЭО, спирты с 12-18 атомами углерода с 3 ЭО, 5 ЭО или 7 ЭО и их смеси, как, например, смеси спиртов с 12-14 атомами углерода с 3 ЭО и спиртов с 12-18 атомами углерода с 5 ЭО. Приведенные значения степеней этоксилирования представляют собой статистические средние значения, которые для конкретного продукта могут соответствовать целому или дробному числу. У предпочтительных этоксилатов спиртов сужено распределение по гомологам (narrow range ethoxylates, NRE). В дополнение к неионным ПАВ можно также применять жирные спирты более чем с 12 ЭО. Примеры их - это сальный жирный спирт с 14 ЭО, 25 ЭО, 30 ЭО или 40 ЭО.

Поэтому с особым предпочтением применяют этоксилированные неионные ПАВ, которые получают из моногидроксиалканолов с 6-20 атомами углерода, или алкилфенолов с 6-20 атомами углерода, или жирных спиртов с 16-20 атомами углерода и более чем 12 моль, предпочтительно более 14 моль, а в особенности более 20 моль этиленоксида на моль спирта. Особо предпочтительное неионное ПАВ получают из прямоцепочечного жирного спирта с 16-20 атомами углерода, целесообразно - из спирта с 18 атомами углерода, и по меньшей мере 12 моль, предпочтительно - по меньшей мере 15 моль, а в особенности - по меньшей мере 20 моль этиленоксида. Среди них особо предпочтительны так называемые „ограниченные этоксилаты" (narrow range ethoxylates).

С особым предпочтением также применяют ПАВ, которые содержат один или несколько сальных жирных спиртов с 20-30 ЭО в комбинации с силиконовым пеногасящим агентом.

В особенности предпочтительны неионные ПАВ, имеющие точку плавления выше комнатной температуры. Неионное (неионные) ПАВ с температурой плавления выше 20°C, предпочтительно выше 25°C, особо предпочтительно между 25 и 60°C а в особенности между 26,6 и 43,3°C, особо предпочтительно (особо предпочтительны).

Подходящие неионные ПАВ, точки плавления либо, соответственно, точки размягчения которых находятся в указанном диапазоне температур, это, например, слабо пенящиеся неионные ПАВ, которые при комнатной температуре могут быть твердыми или обладать высокой вязкостью. Если применяют неионные ПАВ, которые при комнатной температуре обладают высокой вязкостью, то предпочтительно, чтобы они имели вязкость выше 20 Па·с, предпочтительно выше 35 Па·с а в особенности выше 40 Па·с. Предпочтительны также неионогенные ПАВ, которые при комнатной температуре имеют восковидную консистенцию.

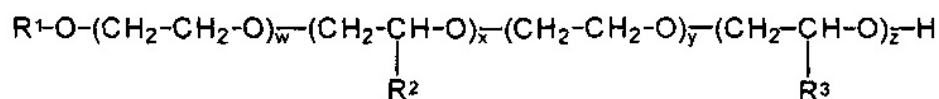
Неионные ПАВ из группы алкоксилированных спиртов, особо предпочтительно из группы смешанно алкоксилированных спиртов, а в особенности из группы неионных ПАВ ЭО-АО-ЭО, также применяют с особым предпочтением.

Предпочтительно, чтобы у твердых при комнатной температуре неионогенных ПАВ в молекуле присутствовали пропиленоксидные единицы. Целесообразно, чтобы такие ПО-мономеры составляли до 25 вес.-%, особо предпочтительно до 20 вес.-% а в особенности от до 15 вес.-% совокупной молярной массы неионного ПАВ. Особо предпочтительные неионные ПАВ - это этоксилированные моногидроксиалканола или алкилфенолы, которые дополнительно имеют блок-сополимерные единицы полиоксиэтилена и полиоксипропилена. При этом целесообразно, чтобы спиртовая либо, соответственно, алкилфенольная часть молекул таких неионных ПАВ составляла более 30 вес.-%, особо предпочтительно более 50 вес.-% а в особенности более чем 70 вес.-% совокупной молярной массы таких неионных ПАВ. Предпочтительные средства отличаются тем, что они содержат этоксилированные и пропоксилированные неионные ПАВ, у которых пропиленоксидные единицы в молекуле составляют до 25 вес.-%, предпочтительно до 20 вес.-% а в особенности до 15 вес.-% совокупной молярной массы неионного ПАВ.

Предпочтительно применяемые ПАВ происходят из группы алкоксилированных неионных ПАВ, в особенности этоксилированных первичных спиртов и смесей этих ПАВ со структурно сложными ПАВ, как то: полиоксипропиленом/полиоксиэтиленом/полиоксипропиленом ((ПО/ЭО/ПО)-ПАВ). Такие неионные ПАВ (ПО/ЭО/ПО) сверх того отличаются хорошим контролем пены.

Прочие особо предпочтительно применяемые неионные ПАВ с точкой плавления выше комнатной температуры включают в себя от 40 до 70% смеси блок-сополимеров полиоксипропилена/полиоксиэтилена/полиокси-пропилена, которая содержит 75 вес.-% обратного блок-сополимера полиоксиэтилена и полиоксипропилена с 17 моль этиленоксида и 44 моль пропиленоксида и 25 вес.-% блок-сополимера полиоксиэтилена и полиоксипропилена, иницированной триметилпропаном и содержащей 24 моль этиленоксида и 99 моль пропиленоксида на моль триметилпропана.

Особо предпочтительными неионными ПАВ в рамках настоящего изобретения оказались слабо пенящиеся неионные ПАВ, содержащие перемежающиеся единицы этиленоксида и алкиленоксида. Среди них в свою очередь предпочтительны ПАВ с блоками ЭО-АО-ЭО-АО, причем в каждом случае от одной до десяти групп ЭО либо, соответственно, АО связаны друг с другом, прежде чем в каждом случае следует блок из других групп. В данном случае предпочтительны ПАВ общей формулы



в которой R^1 означает прямоцепочечный или разветвленный, насыщенный или

однократно либо, соответственно, многократно ненасыщенный алкиловый или алкениловый остаток с 6-24 атомами углерода, каждая группа R^2 либо, соответственно, R^3 независимо друг от друга выбрана из $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, а

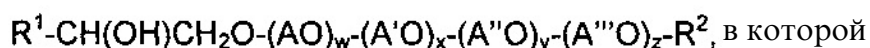
индексы w , x , y , z независимо друг от друга означают целые числа от 1 до 6.

Предпочтительные неионные ПАВ вышеприведенной формулы можно известными методами синтезировать из соответствующих спиртов R^1-OH и этиленоксида либо, соответственно, алкиленоксида. Остаток R^1 в вышеприведенной формуле может варьироваться в зависимости от происхождения спирта. Если используются нативные источники, то остаток R^1 имеет четное число атомов углерода и, как правило, неразветвлен, причем предпочтительны линейные остатки из спиртов природного (нативного) происхождения с 12-18 атомами углерода, например, из кокосового, пальмового, тальгового жирного или олеилового спирта. Спирты, доступные из синтетических источников, это, например, спирты после реакции Гербе-Марковникова или разветвленные по метилу во втором положении либо, соответственно, линейные и разветвленные по метилу остатки в смеси, как это обычно имеет место в оксоспиртовых остатках. Вне зависимости от вида спирта, применяемого для изготовления неионных ПАВ, содержащихся в средствах, предпочтительны неионные ПАВ, у которых R^1 в вышеприведенной формуле означает алкиловый остаток, содержащий от 6 до 24, предпочтительно от 8 до 20, особо предпочтительно от 9 до 15 а в особенности от 9 до 11 атомов углерода.

В качестве алкиленоксидной единицы, которая содержится в предпочтительных неионных ПАВ попеременно с этиленоксидной единицей, помимо пропиленоксида можно использовать бутиленоксид. Пригодны для применения, однако, также и другие алкиленоксиды, у которых R^2 либо, соответственно, R^3 независимо друг от друга выбирают из $-CH_2CH_2-CH_3$ либо $CH(CH_3)_2$. Предпочтительно применяют неионные ПАВ вышеприведенной формулы, у которых R^2 либо, соответственно, R^3 означают остаток $-CH_3$, w и x независимо друг от друга означают величины в 3 или 4, а y и z независимо друг от друга означают величины в 1 или 2.

Обобщая, можно сказать, что в особенности предпочтительны неионные ПАВ, содержащие алкиловый остаток с 9-15 атомами углерода с 1-4 этиленоксидными единицами, за которыми следуют 1-4 пропиленоксидные единицы, за которыми следуют 1-4 этиленоксидные единицы, за которыми следуют 1-4 пропиленоксидные единицы. Эти ПАВ обладают в водном растворе требуемой низкой вязкостью и согласно изобретению их применяют с особым предпочтением.

ПАВ с общей формулой



R^1 и R^2 независимо друг от друга означают прямоцепочечный или разветвленный, насыщенный или однократно или многократно ненасыщенный алкиловый или алкениловый остаток с 2-40 атомами углерода; A , A' , A'' и A''' независимо друг от друга означают остаток из группы $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$; а w , x , y и z означают величины между 0,5 и 90, причем x , y и/или z также могут быть равны 0, согласно изобретению особо предпочтительны.

Крайне предпочтительно при этом неионные ПАВ общей формулы $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, в которой R^1 означает линейный или разветвленный алифатический углеводородный остаток с 4-22, в частности 6-18, атомами углерода или смеси таковых, R^2 обозначает линейный или разветвленный углеводородный остаток с 2-26, в частности 4-20, атомами углерода или смеси таковых, а x и z означают величины между 0 и 40 и y означает величину по меньшей мере в 15, предпочтительно в 15-120, особо предпочтительно 20-80.

В предпочтительной форме исполнения посудомоечное средство, в особенности машинное посудомоечное средство, содержит неионное ПАВ общей формулы $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, относительно своей общей массы, в количествах от 0,1 до 15 вес.-%, предпочтительно от 0,2 до 10 вес.-%, особо предпочтительно от 0,5 до 8 вес.-% а в особенности от 1,0 до 6 вес.-%.

Предпочтительны, в частности, такие поли(оксиалкилированные), закрытые по концевой группе неионные ПАВ формулы $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, в которой R^1 означает линейный или разветвленный алифатический углеводородный остаток с 4-22, в частности 6-16, атомами углерода или смеси таковых, R^2 обозначает линейный или разветвленный углеводородный остаток с 2-26, в частности 4-20, атомами углерода или смеси таковых, а y означает величину между 15 и 120, предпочтительно 20-100, в частности 20-80. К группе неионных ПАВ относятся, например, смешанные гидроксиэфиры общей формулы $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, например, C_{8-12} жирный спирт- $(EO)_{22-2}$ -гидроксидецилэфир и C_{4-22} жирный спирт- $(EO)_{40-80}-2$ -гидроксиалкилэфир.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, отличающиеся тем, что в качестве слабо пенящегося неионного ПАВ применяют ПАВ общей формулы $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$, причем R^1 и R^2 независимо друг от друга означают линейный или разветвленный алифатический углеводородный остаток с 2-20, в частности 4-16, атомами углерода, особо предпочтительны.

Также предпочтительны ПАВ формулы $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, в которой R^1 означает линейный или разветвленный алифатический углеводородный остаток с 4-22 атомами углерода или смеси таковых, R^2 обозначает линейный или разветвленный углеводородный остаток с 2-26 атомами углерода или смеси таковых, а x означает величины между 0,5 и 4, предпочтительно 0,5-1,5 и y означает величину не менее 15.

Согласно изобретению также предпочтительны ПАВ общей формулы $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, в которой R^1 означает линейный или разветвленный алифатический углеводородный остаток с 4-22 атомами углерода или смеси таковых, R^2 обозначает линейный или разветвленный углеводородный остаток с 2-26 атомами углерода или их смеси, а x означает величину между 1 и 40 и y означает величину между 15 и 40, причем алкиленовые единицы $[CH_2CH(CH_3)O]$ и $[CH_2CH_2O]$ присутствуют в

рандомизированном виде, то есть в статистическом, случайном распределении.

К группе предпочтительных поли(оксиалкилированных), закрытых концевыми группами НИПАВ относятся также НИПАВ формулы $R^1O[CH_2CH_2O]_x$

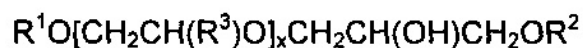
5 $[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга означают линейный или разветвленный, однократно или многократно ненасыщенный углеводородный остаток с 2-26 атомами углерода R^3 независимо друг от друга выбирают из $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, предпочтительно, однако, он означает $-CH_3$, а y независимо друг от друга означают величины от 1 до 32, причем НИПАВ, 10 у которых $R^3 = -CH_3$, и значения x составляют от 15 до 32, а y от 0,5 до 1,5, крайне предпочтительны.

Прочие подлежащие предпочтительному применению неионные ПАВ - это поли (оксиалкилированные), закрытые по концевой группе неионные ПАВ формулы R^1O 15 $[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$,

в которой R^1 и R^2 означают линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, алифатические или ароматические углеводородные остатки с 1-30 20 атомами углерода, R^3 означает Н или метиловый, этиловый, н-пропиловый, изопропиловый, н-бутиловый, 2-бутиловый или 2-метил-2-бутиловый остаток, x означает величины между 1 и 30, k и j означают величины между 1 и 12, предпочтительно между 1 и 5. Если величина x не меньше, каждый R^3 в вышеприведенной формуле R^1O 25 $[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ может быть другим. R^1 и R^2 предпочтительно представляют собой линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, алифатические или ароматические углеводородные остатки с 6-22 атомами углерода, причем остатки с 8-18 атомами углерода особо предпочтительны. Для остатка R^3 особо 30 предпочтительны Н, $-CH_3$ или $-CH_2CH_3$. Особо предпочтительные величины для x находятся в пределах от 1 до 20, в частности, от 6 до 15.

Как изложено выше, если $x \geq 2$, то каждый R^3 в вышеприведенной формуле может отличаться. Благодаря этому можно варьировать алкиленоксидную единицу в 35 квадратных скобках. Если x означает, например, то можно выбрать остаток R^3 , чтобы формировать этиленоксидные ($R^3 = H$) или пропиленоксидные единицы ($R^3 = CH_3$), которые можно выстраивать друг за другом в любой последовательности, например, (ЭО)(ПО)(ЭО), (ЭО)(ЭО)(ПО), (ЭО)(ЭО)(ЭО), (ПО)(ЭО)(ПО), (ПО)(ПО)(ЭО) и (ПО)(ПО)(ПО). При этом величина 3 выбрана для x в качестве примера, и его значение 40 вполне может быть выше, причем диапазон вариаций увеличивается с ростом значений x и включает в себя, например, большое число групп ЭО с малым количеством групп ПО или наоборот.

Особо предпочтительные поли(оксиалкилированные) спирты, закрытые концевыми группами и соответствующие вышеприведенной формуле, имеют значения $k=1$ и $j=1$, 45 так что вышеприведенная формула упрощается до вида



В последней названной формуле R^1 , R^2 и R^3 соответствуют вышеприведенному

определению, а x означает числа от 1 до 30, предпочтительно от 1 до 20, а в особенности от 6 до 18. Особо предпочтительны ПАВ, у которых R^1 и R^2 имеют 9-14 атомов углерода, R^3 означает H, а x принимает значения от 6 до 15.

Прочие предпочтительно применяемые неионные ПАВ - это неионные ПАВ общей формулы $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, причем

R^1 и R^2 независимо друг от друга означают разветвленный или неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, при необходимости гидроксилированный алкиловый остаток с 4-22 атомами углерода;

Alk означает разветвленный или неразветвленный алкиловый остаток с 2-4 атомами углерода;

x и y независимо друг от друга означают величины между 1 и 70; и

M означает алкиловый остаток из группы CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 и CHR^3CHR^4 ,

причем R^3 и R^4 независимо друг от друга означают разветвленный или неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный алкильный остаток с 1-18 атомами углерода.

В этом случае предпочтительны неионные ПАВ общей формулы $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, причем - R , R^1 и R^2 независимо друг от друга означают алкиловый остаток или алкениловый остаток с 6-22 атомами углерода; x и y независимо друг от друга означают величины между 1 и 40.

При этом, в частности, предпочтительны соединения общей формулы $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, у которых R означает линейный насыщенный алкиловый остаток с 8-16 атомами углерода, предпочтительно с 10-14 атомами углерода, а n и m независимо друг от друга имеют величины в 20-30.

Соответствующие соединения можно, например, получить путем реакции алкилдиола $HO-CHR-CH_2-OH$ с этиленоксидом, причем затем следует реакция с алкилэпоксидом для закрытия свободных OH -функций с образованием дигироксиэфира.

Еще в одной предпочтительной форме исполнения неионный ПАВ выбирают из неионных ПАВ общей формулы $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, в которой

- R , R^1 и R^2 независимо друг от друга означают алкиловый остаток или алкениловый остаток с 4-22 атомами углерода;

- R^3 и R^4 независимо друг от друга означают H или алкиловый остаток или алкениловый остаток с 1-18 атомами углерода, и

x и y независимо друг от друга означают величины между 1 и 40.

При этом, в частности, предпочтительны соединения общей формулы $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, в которой R^3 и R^4 означают H, а индексы x и y независимо друг от друга принимают значения от 1 до 40, предпочтительно от 1 до 15.

Особо предпочтительны, в частности соединения общей формулы $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, в которой остатки R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой насыщенные алкиловые остатки с 4-14 атомами углерода, а индексы x и y независимо друг от друга принимают значения от 1 до 15, предпочтительно от 1 до 12.

Далее предпочтительны такие соединения общей формулы $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4$ $(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, в которой R^1 и R^2 разветвлены.

Крайне предпочтительны соединения общей формулы $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4$ $(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, в которой индексы x и y независимо друг от друга принимают значения от 8 до 12.

Приведенные значения длины углеродных цепей, а также степеней этоксилирования либо же, соответственно, алкоксилирования вышеупоименованных НИПАВ представляют собой статистические средние значения, которые для конкретного продукта могут представлять собой целое или дробное число. По причинам, обусловленным производственным процессом, торговые продукты с указанными формулами по большей части представлены не одним веществом, а состоят из смесей, в силу чего как для значения длины углеродной цепи, так и для степени этоксилирования либо же, соответственно, алкоксилирования получаются средние значения и, следовательно, возможны дробные числа.

Само собой разумеется, что вышеупомянутые неионные ПАВ можно применять не только в виде одного вещества, но также и как смеси ПАВ из двух, трех, четырех или более ПАВ. При этом смесями ПАВ называют не смеси неионных ПАВ, которые в совокупности своей подпадают под одну из вышеприведенных общих формул, но напротив, такие смеси, которые содержат два, три, четыре или более неионных ПАВ, которые можно описать различными общими формулами из ряда приведенных выше.

В особенности предпочтительны такие неионные ПАВ, у которых точка плавления выше комнатной температуры. Неионное (неионные) ПАВ с температурой плавления выше 20°C , предпочтительно выше 25°C , особо предпочтительно между 25 и 60°C а в особенности между $26,6$ и $43,3^\circ\text{C}$, особо предпочтительно (особо предпочтительны).

В предпочтительной форме исполнения массовая доля неионного ПАВ в общей массе посудомоечного средства согласно изобретению, в особенности машинного посудомоечного средства, составляет от 0,1 до 20 вес.-%, особо предпочтительно от 0,5 до 15 вес.-%, в частности от 2,5 до 10 вес.-%.

В предпочтительной форме исполнения соотношение массовых процентных долей анионного ПАВ по меньшей мере с одной сульфатной или сульфонатной группой и неионного ПАВ составляет от 3:1 до 1:3, в частности от 2:1 до 1:2, особо предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, в качестве еще одного компонента содержат в предпочтительной форме исполнения по меньшей мере один анионный полимер. При этом предпочтительные анионные полимеры - это сополимерные поликарбоксилаты и сополимерные полисульфонаты.

Массовая доля анионного полимера в общей массе посудомоечного средства согласно изобретению, в особенности машинного посудомоечного средства, составляет в предпочтительной форме исполнения от 0,1 до 20 вес.-%, предпочтительно от 0,5 до 18 вес.-%, особо предпочтительно от 1,0 до 15 вес.-% а в особенности от 4 до 14 вес.-%.

Посудомоечные средства согласно изобретению, в особенности машинные посудомоечные средства, отличающиеся тем, что они содержат сополимерные анионные полимеры, выбранные из группы гидрофобно модифицированных поликарбоксилатов и полисульфонатов, представляют собой особо предпочтительный объект изобретения, поскольку благодаря гидрофобной модификации можно добиться улучшения

показателей ополаскивания и сушки у этих средств при одновременно низком уровне образования отложений.

Сополимеры могут содержать две, три, четыре или более различные мономерные единицы.

5 Предпочтительные сополимерные полисульфонаты содержат помимо мономера (мономеров), включающих в себя сульфоновые группы, по меньшей мере один мономер из группы ненасыщенных карбоновых кислот.

В качестве ненасыщенной карбоновой кислоты (ненасыщенных карбоновых кислот) особо предпочтительно применяют ненасыщенные карбоновые кислоты формулы
 10 $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, в которой $R^1 - R^3$ независимо друг от друга означают -H, -CH₃, прямоцепочечный или разветвленный насыщенный алкиловый остаток с 2-12 атомами углерода, прямоцепочечный или разветвленный, однократно или многократно ненасыщенный алкениловый остаток с 2-12 атомами углерода, замещенные -NH₂, -OH
 15 или -COOH алкиловые или алкениловые остатки, соответствующие вышеприведенному определению, или -COOH или -COOR⁴, причем R⁴ - это насыщенный или ненасыщенный, прямоцепочечный или разветвленный углеводородный остаток с 1-12 атомами углерода.

Особо предпочтительные ненасыщенные карбоновые кислоты - это акриловая кислота, метакриловая кислота, этакриловая кислота, α-хлоракриловая кислота, α-
 20 цианоакриловая кислота, кротоновая кислота, α-фенил-акриловая кислота, малеиновая кислота, ангидрид малеиновой кислоты, фумаровая кислота, итаконовая кислота, цитраконовая кислота, мтиленмалоновая кислота, сорбиновая кислота, коричная кислота или их смеси. Само собой разумеется, что применять также можно и ненасыщенные дикарбоновые кислоты.

25 В качестве сополимерных поликарбоксилатов согласно изобретению особо предпочтительно применять сополимеры акриловой кислоты с метакриловой кислотой и акриловой кислоты или метакриловой кислоты с малеиновой кислотой. Особо удобны в применении оказались сополимеры акриловой кислоты и малеиновой кислоты, которые содержат от 50 до 90 вес.-% акриловой кислоты и от 50 до 10 вес.-% малеиновой кислоты.
 30 Их относительная молекулярная масса (относительно свободной кислоты) составляет в общем случае от 2000 до 70000 г/моль, предпочтительно от 20000 до 50000 г/моль а в особенности от 30000 до 40000 г/моль.

Указанные значения молярной массы представляют собой в рамках настоящей публикации средневесовые молярные массы M_w, которые в принципе определены с
 35 помощью гель-пермеационной хроматографии (ГПХ), причем используют УФ-детектор. Измерение при этом проводили в сравнении с внешним стандартом, который по причине своего структурного родства с исследуемыми полимерами дает близкие к реальности значения молярной массы.

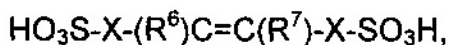
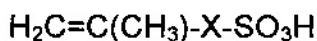
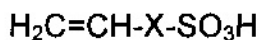
Среди мономеров, содержащих сульфоновые группы, предпочтительны мономеры
 40 формулы



в которой R⁵ - R⁷ независимо друг от друга означают -H, -CH₃, прямоцепочечный
 45 или разветвленный насыщенный алкиловый остаток с 2-12 атомами углерода, прямоцепочечный или разветвленный, однократно или многократно ненасыщенный алкениловый остаток с 2-12 атомами углерода, замещенные -NH₂, -OH или -COOH алкиловые или алкениловые остатки или -COOH или -COOR⁴, причем R⁴ представляет

собою насыщенный или ненасыщенный, прямоцепочечный или разветвленный углеводородный остаток с 1-12 атомами углерода, а X означает присутствующую в качестве опции группу-спейсер (проставку), выбранную из группы, которую образуют $-(CH_2)_n-$, где $n=0-4$, $-COO-(CH_2)_k-$, где $k=1-6$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ и $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Среди этих мономеров предпочтительны мономеры формул



в которых R^6 и R^7 независимо друг от друга выбраны из $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ и $-CH(CH_3)_2$, а X означает присутствующую необязательно группу-спейсер (проставку), выбранную из группы, которую образуют $-(CH_2)_n-$, где $n=0-4$, $-COO-(CH_2)_k-$, где $k=1-6$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ и $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

При этом особо предпочтительные мономеры, содержащие группы сульфоновой кислоты, это 1-акриламидо-1-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-пропансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота, 2-метакриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота, 3-метакриламидо-2-гидрокси-пропансульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, метилаллилсульфоновая кислота, аллилоксибензолсульфоновая кислота, метилаллилоксибензолсульфоновая кислота, 2-гидрокси-3-(2-пропенилокси)пропансульфоновая кислота, 2-метил-2-пропен-1-сульфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота, винилсульфоновая кислота, 3-сульфопропилакрилат, 3-сульфопропилметакрилат, сульфометакриламид, сульфометилметакриламид, а также смеси указанных кислот или их водорастворимых солей.

Группы сульфоновой кислоты в полимерах могут полностью или частично быть представлены в нейтрализованном виде, то есть кислотный атом водорода группы сульфоновой кислоты в некоторых или всех группах сульфоновой кислоты может быть заменен на ионы металлов, предпочтительно ионы щелочных металлов, а в особенности на ионы натрия. Применение частично или полностью нейтрализованных сополимеров, содержащих группы сульфоновой кислоты, согласно изобретению предпочтительно.

Распределение мономеров у предпочтительно применяемых согласно изобретению сополимеров составляет в случае сополимеров, которые содержат только мономеры, включающие группы карбоновых кислот, и мономеры, включающие в себя группы сульфоновых кислот предпочтительно в каждом случае от 5 до 95 вес.-%, особо предпочтительно доля мономера, содержащего группы сульфоновых кислот составляет от 50 до 90 вес.-%, а доля мономера, содержащего группы карбоновых кислот составляет от 10 до 50 вес.-%, при этом мономеры предпочтительно выбраны из перечисленных выше.

Молярную массу сульфо-сополимеров, предпочтительно применяемых согласно изобретению, можно изменять, чтобы настроить свойства полимеров на желательную цель применения. Предпочтительные посудомоечные средства, в особенности машинные посудомоечные средства, отличаются тем, что сополимеры имеют молярные массы от

2000 до 200000 гмоль⁻¹, предпочтительно от 4000 до 25000 гмоль⁻¹ а в особенности от 5000 до 15000 гмоль⁻¹.

Еще в одной предпочтительной форме исполнения сополимеры включают в себя помимо мономера, содержащего карбоксильные группы, и мономера, содержащего группы сульфоновых кислот, также по меньшей мере еще один неионный, предпочтительно гидрофобный мономер. Благодаря применению этих гидрофобно модифицированных полимеров можно, в частности, улучшить эффективность ополаскивания у машинных посудомоечных средств согласно изобретению.

Посудомоечные средства, в особенности машинные посудомоечные средства, отличающиеся тем, что посудомоечное средство в качестве анионного сополимера содержит сополимер, включающий в себя

- i) мономер(ы), содержащий(содержащие) группы карбоновых кислот,
 - i) мономер(ы), содержащий(содержащие) группы сульфоновых кислот,
 - iii) неионный(неионные) мономер(ы),
- согласно изобретению предпочтительны.

В качестве неионных мономеров целесообразно применять мономеры общей формулы $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, в которой $R^1 - R^3$ независимо друг от друга означают -H, -CH₃ или -C₂H₅, X означает присутствующую необязательно группу-спейсер (проставку), выбранную из группы, которую образуют -CH₂-, -C(O)O- и -C(O)-NH-, а R^4 означает прямоцепочечный или разветвленный насыщенный алкиловый остаток с 2-22 атомами углерода или ненасыщенный, предпочтительно ароматический остаток с 6-22 атомами углерода.

Особо предпочтительные неионные мономеры - это бутен, изобутен, пентен 3-метилбутен, 2-метилбутен, циклопентен, гексен, гексен-1, 2-метилпентен-1, 3-метилпентен-1, циклогексен, метилциклопентен, циклогептен, метилциклогексен, 2,4,4-триметилпентен-1, 2,4,4-триметилпентен-2, 2,3-диметилгексен-1, 2,4-диметилгексен-1, 2,5-диметил гексен-1, 3,5-диметилгексен-1, 4,4-диметилгексан-1, этилциклогексин, 1-октен, □-олефины с 10 или более атомами углерода, как, например, 1-децен, 1-додецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и C₂₂-□-олефин, 2-стирол, □-метилстирол, 3-метилстирол, 4-пропилстирол, 4-циклогексилстирол, 4-додецил стирол, 2-этил-4-бензилстирол, 1-винилнафталин, 2-винилнафталин, метиловый эфир акриловой кислоты, этиловый эфир акриловой кислоты, пропиловый эфир акриловой кислоты, бутиловый эфир акриловой кислоты, пентиловый эфир акриловой кислоты, гексиловый эфир акриловой кислоты, метиловый эфир метакриловой кислоты, N-(метил)акриламид, -2-этилгексиловый эфир, 2-этилгексиловый эфир метакриловой кислоты, N-(2-этилгексил)акриламид, октиловый эфир акриловой кислоты, октиловый эфир метакриловой кислоты, N-(октил)акриламид, лауриловый эфир акриловой кислоты, лауриловый эфир метакриловой кислоты, N-(лаурил)акриламид, стеариловый эфир акриловой кислоты, стеариловый эфир метакриловой кислоты, N-(стеарил)акриламид, бецениловый эфир акриловой кислоты, бецениловый эфир метакриловой кислоты и N-(беценил)-акриламид или их смеси.

Еще в одной форме исполнения посудомоечное средство согласно изобретению отличается тем, что оно содержит по меньшей мере еще один фермент, в особенности протеазу, амилазу, целлюлазу, пектин-расщепляющий фермент, гемицеллюлазу, маннаназу, танназу, ксиланазу, ксантаназу, бета-глюкозидазу, каррагиназу, пергидролазу, оксидазу, оксидоредуктазу или липазу, а также их комбинации, в особенности комбинацию, которая выбрана из протеазы и амилазы, протеазы и липазы,

протеазы и целлюлазы, протеазы и маннаназы, амилазы и липазы, амилазы и целлюлазы, амилазы и маннаназы, липазы и целлюлазы, липазы и маннаназы, липазы и целлюлазы, протеазы, и амилазы, и липазы, протеазы, и амилазы, и целлюлазы, протеазы, и амилазы, и маннаназы, амилазы, и липазы, и целлюлазы, амилазы, и липазы, и маннаназы, липазы, целлюлазы и маннаназы, протеазы, и амилазы, и липазы, и целлюлазы, протеазы, и амилазы, и целлюлазы, и маннаназы.

Целесообразно, чтобы подобный дополнительный фермент присутствовал в каждом случае в количестве от 1×10^{-8} до 5% вес. относительно активного белка. В порядке нарастания предпочтений каждый следующий фермент присутствует в средствах согласно изобретению в количестве от 1×10^{-7} до 3 вес.-%, от 0,00001 до 1 вес.-%, от 0,00005 до 0,5 вес.-%, от 0,0001 до 0,1 вес.-%, а особо предпочтительно от 0,0001 до 0,05 вес.-%, относительно активного белка. Определение концентрации активного белка в этом контексте можно осуществлять обычным для специальности образом; в случае гидролаз, например, титрованием активных центров с применением надлежащего необратимого ингибитора и определения остаточной активности (ср., например, M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913; указанная ссылка касается протеаз, причем принцип титрования активных центров можно также перенести на другие гидролазы). Особо предпочтительно, чтобы ферменты демонстрировали синергию в эффективности очистки применительно к определенным видам загрязнения или пятнам, то есть, чтобы содержащиеся в рецептуре средства ферменты взаимно усиливали чистящую способность друг друга. Крайне предпочтительно чтобы имела такая синергия между присутствующей согласно изобретению протеазой и еще одним ферментом средства согласно изобретению, в том числе предпочтительно между присутствующей согласно изобретению протеазой и амилазой, и/или липазой, и/или маннаназой, и/или целлюлазой, и/или ферментом, расщепляющим пектин. Синергическое действие может иметь место не только между различными ферментами, но также и между одним или несколькими ферментами и прочими компонентами средства согласно изобретению.

Среди протеаз предпочтительны таковые типа субтилизина. Примеры его - это субтилизин BPN' и Карлсберг, протеаза PB92, субтилизины 147 и 309, щелочная протеаза из *Bacillus lentus*, субтилизин DY и ферменты термитаза, протеиназа K и протеазы TW3 и TW7, которые следует отнести к субтилазам, но не к субтилизинам в строгом смысле. Субтилизин Карлсберг в доработанной форме под торговым наименованием Alcalase® предлагается на рынке фирмой Novozymes A/S, Bagsvaerd, Дания. Субтилизины 147 и 309 под торговыми наименованиями Esperase® или Savinase®, соответственно, распространяет фирма Novozymes. От протеазы из *Bacillus lentus* DSM 5483 происходят варианты протеазы, продаваемые под обозначением BLAP®. Прочие предпочтительные протеазы - это, например, ферменты, продаваемые под обозначением PUR. Также прочие протеазы - это ферменты, продаваемые под торговыми наименованиями Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® и Ovozyme® фирмой Novozymes, продаваемые под торговыми наименованиями Purafect®, Purafect® Oxp, Purafect® Prime, Excellase® и Properase® фирмой Genencor, продаваемый под торговым наименованием Protosol® фирмой Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Индия, продаваемый под торговым наименованием Wuxi® фирмой Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., Китай, таковой, продаваемый под торговым наименованием Proleather® и Protease P® фирмой Amano Pharmaceuticals Ltd., Нагоя, Япония, и продаваемый под обозначением Proteinase K-16 фирмой Kao Corp., Токио, Япония. Особо предпочтительно применяют также протеазы из *Bacillus gibsonii* и *Bacillus pumilus*, которые раскрыты в международных

заявках на патент WO 2008/086916 и WO 2007/131656.

Примеры амилаз, пригодных к конфекционированию согласно изобретению, это α -амилазы из *Bacillus licheniformis*, из *Bacillus amyloliquefaciens* или из *Bacillus stearothermophilus*, а также, в частности, их усовершенствованные варианты, улучшенные для применения в стиральных и моющих средствах. Фермент из *Bacillus licheniformis* распространяется предприятием Novozymes под наименованием Termamyl® и предприятием Danisco/Genencor под названием Purastar®ST. Продукты усовершенствования этой α -амилазы представлены на рынке предприятием Novozymes под торговыми наименованиями Duramyl® и Termamyl®ultra, предприятием Danisco/Genencor под наименованием Purastar®OxAm и предприятием Daiwa Seiko Inc., Токио, Япония, как Keistase®. α -Амилазу *Bacillus amyloliquefaciens* распространяет предприятие Novozymes под наименованием BAN®, а производные варианты α -амилазы *Bacillus stearothermophilus* - также предприятие Novozymes под названиями BSG® и Novamyl®. Также в этих целях следует особо подчеркнуть α -амилазу из *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) и циклодекстрин-глюканотрансферазу (ЦГТазу) из *Bacillus agaradherens* (DSM 9948). Равным образом можно применять продукты слияния всех перечисленных молекул. Сверх того годятся к применению продаваемые предприятием Novozymes под торговым наименованием Fungamyl® усовершенствованные варианты α -амилазы из *Aspergillus niger* и *A. oryzae*. Прочие удобные для применения торговые продукты - это, например, Amylase-LT® и Stainzyme® или Stainzyme ultra® либо, соответственно, Stainzyme plus®, последние также от предприятия Novozymes. Согласно изобретению можно также применять варианты этих ферментов, получаемых точечной мутацией. Особо предпочтительные амилазы раскрыты в международных публикациях заявок WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 и WO 07/079938, на которые публикации дана ссылка в явном виде, либо содержание публикации которых в этом отношении, следовательно, в явном виде включается в настоящую заявку на патент. Амилазы, пригодные к конфекционированию согласно изобретению, также предпочтительно представляют собой α -амилазы.

Примеры пригодных к конфекционированию согласно изобретению липаз или кутиназ, которые присутствуют, в частности, благодаря своей активности, состоящей в расщеплении триглицеридов, но также и для того, чтобы из подходящих предшественников вырабатывать по месту (*in situ*) перекислоты, это исходно получаемые из *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) либо, соответственно, доработанные липазы, в особенности которые с заменой аминокислоты D96L. Фирма Novozymes, например, распространяет их под торговым наименованием Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® и Lipex®. Кроме того, например, можно применять кутиназы, которые исходно были выделены из *Fusarium solani pisi* и *Humicola insolens*. От фирмы Genencor можно применять, например, липазы либо кутиназы, исходные ферменты для которых были выделены из *Pseudomonas mendocina* и *Fusarium solanii*, соответственно. Из других важных торговых продуктов следует упомянуть исходно распространявшиеся фирмой Gist-Brocades препараты M1 Lipase® и Lipomax® и ферменты, распространяемые фирмой Meito Sangyo KK, Япония, под наименованиями Lipase MY-30®, Lipase OF® и Lipase PL®, а также продукт Lumafast® производства фирмы Genencor.

Примеры пригодных к конфекционированию согласно изобретению целлюлаз (эндоглюканаз, ЭГ) включают в себя грибковые целлюлазы, богатые эндоглюканазой (ЭГ), либо их усовершенствования, которые предлагаются предприятием Novozymes под торговым наименованием Celluzyme®. Также продаваемые предприятием Novozymes продукты Endolase® и Carezyme® основаны на ЭГ в 50 кДа либо же ЭГ в 43 кДа,

соответственно, из *Humicola insolens* DSM 1800. Другие пригодные к применению торговые продукты этого предприятия - это Cellusoft®, Renozyme® и Celluclean®. Также можно применять, например, целлюлазы, которые продает предприятие AB Enzymes (Финляндия) под торговыми наименованиями Ecoston® и Biotouch®, и которые по меньшей мере отчасти имеют в основе 20 kD-EG из *Melanocarpus*. Прочие целлюлазы производства предприятия AB Enzymes - это Econase® и Esculp®. Другие пригодные к использованию целлюлазы получают из *Bacillus* sp. CBS 670.93 и CBS 669.93, причем таковую из *Bacillus* sp. CBS 670.93 продает предприятие Danisco/Genencor под торговым наименованием Puradax®. Остальные торговые продукты предприятия Danisco/Genencor, которые можно применять, - это „Genencor detergent cellulase L" и IndiAge®Neutra.

Согласно изобретению можно также применять варианты этих ферментов, получаемых точечной мутацией. Особо предпочтительные целлюлазы - это варианты целлюлазы *Thielavia terrestris*, которые раскрыты в международной публикации заявки WO 98/12307, целлюлазы из *Melanocarpus*, в особенности *Melanocarpus albomyces*, которые раскрыты в международной публикации заявки WO 97/14804, целлюлазы типа EGIII из *Trichoderma reesei*, которые раскрыты в европейском патенте EP 1305432, либо получаемые из них варианты, в особенности те, которые раскрыты в европейских патентах EP 1240525 и EP 1305432, а также целлюлазы, которые раскрыты в международной публикации заявки WO 1992006165, WO 96/29397 и WO 02/099091.

Поэтому в каждом случае на эти публикации дана ссылка в явном виде, либо содержание этих публикаций в этом отношении поэтому в явном виде включается в настоящую заявку на патент.

Расщепляющие пектин ферменты (пектиназы) - это в рамках изобретения ферменты, которые расщепляют пектины и/или другие галактуронаны. Пектины представляют собой полисахариды, основным компонентом которых является α -D-галактуроновая кислота в виде мономера, целесообразно - по меньшей мере на 50 вес.-%, а особо предпочтительно по меньшей мере на 65 вес.-%. Эти мономеры галактуроновой кислоты соединены друг с другом посредством α -1,4-, иногда в небольшой доле также посредством β -1,4-гликозидных связей и образуют остов молекулы пектина, который периодически прерывается 1,2-связями с α -L-рамнозой. Следовательно, пектин - это рамно-галактуроновая кислота. Соответственно, фермент, расщепляющий пектин, это фермент, который катализирует гидролиз 1,4- α -D-галактозидуроновых связей.

В рамках классификации ферментов ЕС (системы цифровой классификации ферментов) расщепляющие пектин ферменты, в частности, принадлежат к классам ферментов (англ. „Enzyme Commission number") EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 и EC 3.2.1.82 и, следовательно, относятся к третьему из шести главных классов ферментов, к гидролазам (E.C.3.-.-), среди них - к гликозилазам (E.C.3.2.-.-), а среди них в свою очередь к гликозидазам (E.C.3.2.1.-), то есть ферментам, которые гидролизуют O- и/или S-гликозильные связи. Следовательно, ферменты, расщепляющие пектин, воздействуют в особенности на те остатки на посуде, которые содержат пектиновую кислоту и/или другие галактуронаны, и катализируют их гидролиз.

К пектин-расщепляющим ферментам в рамках настоящего изобретения также относят ферменты под названием, пектиназа, пектатлиаза, пектинэстераза, пектиндеметоксилаза, пектинметоксилаза,

мектинметилэстераза, пектаза, пектинметилэстераза, пектиноэстераза, пектинпектилгидролаза, пектиндеполимераза, эндополигалактуроноаза, пектолаза, пектингидролаза, пектин-полигалактуроноаза, эндополигалактуроноаза поли- α -1,4-галактуронид гликаногидролаза, эндогалактуроноаза, эндо-D-галактуроноаза, галактурон

1,4-α-галактуронидаза, экзополигалактуроноаза, поли(галактуронат) гидролаза, экзо-γ-галактуроноаза, экзо-α-галактуроноаза, экзополи-D-галактуроноаза, экзополи-D-галактуронозидаза, экзополигалактуронозидаза или экзополигалактуранозидаза.

Примеры подходящих в этом смысле ферментов представлены под наименованиями Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® или Pectaway® предприятием Novozymes, под наименованиями Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® предприятием AB Enzymes и под наименованием Pyrolase® предприятием Diversa Corp., Сан-Диего, Калифорния (США).

Кроме того, в частности, для удаления определенных проблемных загрязнений можно применять и другие ферменты, которые сгруппированы в понятие "гемицеллюлазы". К ним относятся, например, маннаназы, ксантанлиазы, ксантаназы, ксилотриглюканазы, ксиланазы, пуллуланы и β-глюканазы. Получаемая из *Bacillus subtilis* β-глюканаза распространяется под наименованием Cereflo® фирмой Novozymes.

Гемицеллюлазы, особо предпочтительные согласно изобретению, представляют собой маннаназы, которые, например, распространяются под торговым наименованием Mannaway® предприятием Novozymes или Purabrite® предприятием Genencor.

Для усиления обесцвечивающего (отбеливающего) действия посудомоечное средство согласно изобретению может также содержать оксидоредуктазы, например, оксидазы, оксигеназы, каталазы (которые при низких концентрациях H₂O₂ реагируют как пероксидазы), пероксидазы, как то: галопероксидазы, хлоропероксидазы, бромпероксидазы, лигнин-, глюкозо-пероксидазы или пероксидазы марганца, диоксигеназы или лакказы (фенолоксидазы, полифенолоксидазы). В качестве подходящих торговых продуктов следует назвать Denilite® 1 и 2 производства фирмы Novozymes. Для примеров с выгодой применяемых систем для ферментативного пергидролиза дана ссылка на заявки WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2, а также WO 2004/058961 A1. Комбинированная ферментативная система отбеливания, включающая в себя оксидазу и пергидролазу, описана в международной заявке WO 2005/124012.

Дополнительно выгодно вводить органические, особо предпочтительно - ароматические соединения, взаимодействующие с ферментами, чтобы усилить активность соответствующих оксидоредуктаз (Enhancer - усилители) или же чтобы при сильном различии окислительно-восстановительных потенциалов обеспечить поток электронов между окисляющими ферментами и загрязнениями (медиаторы).

Далее, подлежащие применению ферменты можно конфекционировать вместе с сопутствующими веществами, например, из ферментации, или со стабилизаторами, и в такой конфекционированной форме вводить в посудомоечное средство согласно изобретению.

Описанные выше комбинации действующих веществ пригодны, в частности, для удаления обесцвечиваемых (поддающихся отбеливанию) загрязнений, в особенности загрязнений от чая, в процессе мойки посуды, в особенности в процессе машинной мойки посуды.

Поэтому еще один объект изобретения - это способ удаления загрязнений, в особенности загрязнений от пудингов, на твердых поверхностях, в особенности посуде, включающий в себя следующие этапы

(а) обеспечение контакта твердой поверхности с моющим раствором, который содержит посудомоечное средство согласно изобретению, или

(b) обеспечение контакта твердой поверхности с моющим раствором, который включает в себя протеазу, содержащую аминокислотную последовательность, которая

по меньшей мере на 80% идентична последовательности аминокислот с идентификационным №1, а в положении 99 при подсчете согласно последовательности идент.-№1 содержит такую аминокислоту как глутаминовая кислота Е) или аспарагиновая кислота (D).

5 Предпочтительно, чтобы это была машинная мойка посуды. Предварительно дозированное посудомоечное средство предпочтительно вводят во внутреннее пространство посудомоечной машины во время исполнения посудомоечной программы, до начала процедуры основной мойки, или же в процессе основной мойки. Введение дозы или же внос средства согласно изобретению во внутреннее пространство 10 посудомоечной машины можно осуществлять вручную, предпочтительно, однако, средство вводят во внутреннее пространство посудомоечной машины с помощью дозирующей камеры посудомоечной машины. Во время процедуры мойки предпочтительно не вводить во внутреннее пространство посудомоечной машины никакого дополнительного умягчителя воды и никакого дополнительного 15 ополаскивателя. Предпочтительно, чтобы это был способ удаления загрязнений от пудинга, в особенности пригоревших загрязнений от пудинга.

Все обстоятельства, предметы и формы исполнения, которые описаны применительно к посудомоечному средству согласно изобретению, можно применять также и к способу согласно изобретению. Поэтому здесь в явном виде дана ссылка на раскрытие в 20 соответствующем месте с указанием, что это раскрытие справедливо также для вышеупомянутого способа согласно изобретению.

Еще один объект изобретения состоит в применении посудомоечного средства согласно изобретению для удаления загрязнений, в особенности загрязнений от пудинга, на твердых поверхностях, или протеазы, содержащей аминокислотную последовательность, 25 которая по меньшей мере на 80% идентична последовательности аминокислот, приведенной под идентификационным №1, а в положении 99 при подсчете согласно последовательности идент.-№1 содержит такую аминокислоту как глутаминовая кислота Е) или аспарагиновая кислота (D), для удаления загрязнений, в особенности загрязнений от пудинга, на твердых поверхностях.

30 Предпочтительно, чтобы применение касалось удаления загрязнений от пудинга, в особенности пригоревших загрязнений от пудинга. Все обстоятельства, предметы и формы исполнения, которые описаны применительно к посудомоечному средству согласно изобретению либо, соответственно, к способу согласно изобретению, справедливы и для применения согласно изобретению. Поэтому здесь в явном виде 35 дана ссылка на раскрытие в соответствующем месте с указанием, что это раскрытие справедливо также для вышеупомянутого применения согласно изобретению.

Примеры

Пример 1: определение эффективности моющего воздействия посудомоечных средств согласно изобретению

40 Изготовление пригоревшего загрязнения от пудинга:

Загрязнение от пудинга состоит из цельного яйца, сливок, молока и сахара. Молоко доводят до кипения, перемешивая, добавляют сливки и сахар и растворяют их. После этого добавляют желток и еще раз кипятят, осторожно перемешивая. Затем 3,5 г смеси наносят на фарфоровую тарелку. После нанесения массу сушат при комнатной 45 температуре до следующего дня, а затем в течение 2 часов обжигают при 140°C в сушильном шкафу.

Определение эффективности моющего воздействия Испытывали эффективность моющего воздействия на пригоревшие загрязнения от пудингов (изготовление в

соответствии с описанием), а также на загрязнения от яиц, оказываемого машинным посудомоечным средством в форме двухфазной таблетки посудомоечного средства, которая содержит 14,6 вес.-% перкарбоната натрия в качестве источника пероксида водорода (отбеливателя), 0,03 вес.-% усиливающего отбеливание комплекса переходного металла Mn-Me-TACN в качестве катализатора отбеливания и 2,4 вес.-% TAED в качестве активатора отбеливания, к каковому средству в каждом случае добавляли грануляты протеаз с различными протеазами, как это приведено ниже в таблице 1. В качестве эталона в этом контексте применяли протеазу Blaze Eivity® (Novozymes), которая относится к самым эффективным в настоящее время протеазам для соответствующих посудомоечных средств. Посудомоечное средство согласно изобретению содержало протеазу согласно последовательности под №2, которая в положениях 1-98 и 100 -269 соответствует последовательности с идентификационным №1, а в положении 99 при подсчете согласно последовательности идент.-№1 содержит аминокислоту Глутаминовая кислота (E). Процедуру мойки посуды проводили в посудомоечной машине марки Miele G698SC (программа: 50°C, продолжительность программы 57 мин, жесткость воды 21 немецкий градус жесткости). Таблетку посудомоечного средства поместили в дозирующее устройство до начала программы мойки.

В каждом случае проводили 3 определения. Подсчитывали результаты каждого опыта и в конце рассчитали среднее значение. Оценку эффективности моющего воздействия проводили визуально по шкале от 1 до 10, причем 10 - это лучшая оценка (отсутствие видимых остатков), а разница в один пункт значительна. Результаты представлены в нижеследующей таблице 1.

Таблица 1:

	пригоревший пудинг	желток
Таблетка посудомоечного средства без ферментов	0,3	1,5
Контроль: таблетка посудомоечного средства с 0,5 г протеазы Blaze Eivity® 100T (Novozymes)	6,7	9,7
Посудомоечное средство согласно изобретению: таблетка посудомоечного средства с 0,024 г протеазы согласно последовательности идент.-№ 2.	7,7	7,5

Как видно из результатов, пригоревший пудинг - это очень стойкое загрязнение, которое невозможно удалить без ферментов. Неожиданным образом посудомоечное

средство согласно изобретению демонстрирует значительно лучшую эффективность
 моющего воздействия на пригоревший пудинг, хотя применяли меньшее количество
 протеазы (всего ок. 50% от контроля). Кроме того, посудомоечное средство согласно
 изобретению также демонстрирует очень хорошее и выгодное моющее воздействие на
 5 яичный желток, поскольку эталонную систему Blaze Evely® применяли в двойном
 количестве, так что якобы лучшая эффективность (9,7 против 7,5) обоснована только
 большим количеством применяемой протеазы. Таким образом, видно, что
 посудомоечное средство согласно изобретению обладает существенно улучшенным
 моющим воздействием, в особенности на стойкие (трудноудаляемые) загрязнения, как,
 10 например, на пригоревшее загрязнение от пудинга.

(57) Формула изобретения

1. Предварительно дозированное, по существу твердое посудомоечное средство,
 содержащее протеазу, включающую аминокислотную последовательность, которая
 15 по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности, указанной
 в SEQ ID NO: 1, и у которой в положении 99 при подсчете в соответствии с SEQ ID NO:
 1 имеется аминокислота, представляющая собой глутаминовую кислоту (E) или
 аспарагиновую кислоту (D), и дополнительно источник пероксида водорода, катализатор
 отбеливания и активатор отбеливания,

20 причем все остальные отличия между SEQ ID NO: 1 и аминокислотной
 последовательностью протеазы представляют собой консервативные замещения
 аминокислот, и

указанное предварительно дозированное, по существу твердое посудомоечное
 средство содержит менее чем 50 вес.% жидких компонентов.

25 2. Посудомоечное средство по п. 1, отличающееся тем, что катализатор отбеливания
 выбран из группы усиливающих отбеливание солей переходных металлов и комплексов
 переходных металлов, предпочтительно из группы комплексов марганца с 1,4,7-
 триметил-1,4,7-триазадициклононаном или 1,2,4,7-тетраметил-1,4,7-триазадициклононаном,
 а источник пероксида водорода представляет собой перкарбонат натрия, натрия
 30 перборат-тетрагидрат, или натрия перборат-моногидрат, или их комбинацию.

3. Посудомоечное средство по п. 1, отличающееся тем, что оно содержит протеазу
 в количестве 1×10^{-8} -10 вес.% относительно общего содержания белка протеазы, и/или
 содержит катализатор отбеливания в количестве 0,0025-1 вес.% относительно общей
 массы средства, содержащего катализатор отбеливания, и/или содержит источник
 35 пероксида водорода в количестве 2-30 вес.% относительно общей массы посудомоечного
 средства.

4. Посудомоечное средство по п. 1, отличающееся тем, активатор отбеливания
 представляет собой тетраацетилэтилендиамин, предпочтительно в количестве 0,1-10
 вес.% относительно общей массы содержащего активатор отбеливания средства.

40 5. Посудомоечное средство по п. 1, отличающееся тем, что оно представляет собой
 машинное посудомоечное средство.

6. Посудомоечное средство по п. 1, отличающееся тем, что оно представлено в виде
 сыпучего порошка или в виде формованного изделия, в частности таблетки.

7. Посудомоечное средство по одному из пп. 1-6, отличающееся тем, что оно включает
 45 в себя по меньшей мере еще один компонент, выбранный из группы, состоящей из
 каркасного вещества, поверхностно-активного вещества, анионного полимера, а также
 их комбинации, и/или что оно содержит по меньшей мере еще один фермент, в
 особенности протеазу, амилазу, целлюлазу, пектин-расщепляющий фермент,

гемицеллюлазу, маннаназу, танназу, ксиланазу, ксантаназу, бета-глюкозидазу, каррагиназу, пергидролазу, оксидазу, оксидоредуктазу или липазу, а также их комбинации, в особенности комбинацию, которая выбрана из протеазы и амилазы, протеазы и липазы, протеазы и целлюлазы, протеазы и маннаназы, амилазы и липазы, амилазы и целлюлазы, амилазы и маннаназы, липазы и целлюлазы, липазы и маннаназы, липазы и целлюлазы, протеазы и амилазы и липазы, протеазы и амилазы и целлюлазы, протеазы и амилазы и маннаназы, амилазы и липазы и целлюлазы, амилазы и липазы и маннаназы, липазы, целлюлазы и маннаназы, протеазы и амилазы и липазы и целлюлазы, протеазы и амилазы и целлюлазы и маннаназы.

8. Способ удаления пригоревших загрязнений от пудинга на твердых поверхностях, в особенности посуде, включающий следующие этапы:

(а) обеспечение контакта твердой поверхности с моющим раствором, который содержит посудомоечное средство по одному из пп. 1-7, или

(б) обеспечение контакта твердой поверхности с моющим раствором, который включает протеазу, содержащую аминокислотную последовательность, которая по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности с SEQ ID NO: 1, а в положении 99 при подсчете согласно SEQ ID NO: 1 имеется аминокислота, представляющая собой глутаминовую кислоту (E) или аспарагиновую кислоту (D), причем все остальные отличия между SEQ ID NO: 1 и аминокислотной

последовательностью протеазы представляют собой консервативные замещения аминокислот.

9. Применение посудомоечного средства по одному из пп. 1-7 для удаления пригоревших загрязнений от пудинга на твердых поверхностях или протеазы, содержащей аминокислотную последовательность, которая по меньшей мере на 80% идентична аминокислотной последовательности, указанной в SEQ ID NO: 1, а в положении 99 при подсчете согласно SEQ ID NO: 1 имеется аминокислота, представляющая собой глутаминовую кислоту (E) или аспарагиновую кислоту (D), для удаления пригоревших загрязнений от пудинга на твердых поверхностях,

причем все остальные отличия между SEQ ID NO: 1 и аминокислотной

последовательностью протеазы представляют собой консервативные замещения аминокислот.

ПЕРЕЧЕНЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

<110> BASF SE
 <120> Твердое посудомоечное средство с улучшенной эффективностью, протеазы
 <130> PF 75517
 <150> DE 102012215107.9
 <151> 24.08.2012
 <160> 3
 <170> PatentIn version 3.5
 <210> 1
 <211> 269
 <212> PRT
 <213> Bacillus lentus
 <400> 1
 Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
 1 5 10 15
 His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
 20 25 30
 Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
 35 40 45
 Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
 50 55 60
 His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
 65 70 75 80
 Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
 85 90 95
 Asp Gly Arg Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
 100 105 110
 Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
 115 120 125
 Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
 130 135 140
 Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
 145 150 155 160
 Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
 165 170 175
 Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
 180 185 190

Страница 1

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265

<210> 2
<211> 269
<212> PRT
<213> Bacillus lentus

<400> 2

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95

Asp Gly Glu Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110

Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140

Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
145 150 155 160

Страница 2

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265

<210> 3
<211> 269
<212> PRT
<213> Bacillus lentus

<400> 3

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Ser Arg Val Gln Ala Pro Ala Ala
1 5 10 15

His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30

Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60

His Val Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu
65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Glu Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95

Asp Gly Asp Gly Ala Ile Ser Ser Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110

Gly Asn Asn Gly Met His Val Ala Asn Leu Ser Leu Gly Ser Pro Ser
115 120 125

Страница 3

Pro Ser Ala Thr Leu Glu Gln Ala Val Asn Ser Ala Thr Ser Arg Gly
130 135 140

Val Leu Val Val Ala Ala Ser Gly Asn Ser Gly Ala Ser Ser Ile Ser
145 150 155 160

Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln
165 170 175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265