

(19)



(11)

**EP 2 358 853 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.02.2017 Patentblatt 2017/06**

(51) Int Cl.:  
**C11D 1/72 (2006.01) C11D 1/825 (2006.01)**  
**C11D 3/37 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **09764241.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2009/066102**

(22) Anmeldetag: **01.12.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/063690 (10.06.2010 Gazette 2010/23)**

(54) **MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL**

MACHINE DISHWASHER DETERGENT  
 DÉTERGENTS POUR LAVE-VAISSELLE

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

- **WARKOTSCH, Nadine**  
40593 Düsseldorf (DE)
- **KESSLER, Arnd**  
40789 Monheim am Rhein (DE)
- **NITSCH, Christian**  
40591 Düsseldorf (DE)
- **SENDOR-MÜLLER, Dorota**  
40589 Düsseldorf (DE)
- **STRAUSS, Britta**  
42697 Solingen (DE)

(30) Priorität: **05.12.2008 DE 102008060471**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.08.2011 Patentblatt 2011/34**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 1 764 408 WO-A-2008/095563**  
**DE-A1- 4 323 252 DE-A1- 4 327 327**  
**DE-A1- 19 738 866 US-B1- 7 012 052**

(72) Erfinder:  
 • **ZIPFEL, Johannes**  
**40593 Düsseldorf (DE)**

**EP 2 358 853 B1**

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung beschreibt maschinelle Geschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

**[0002]** Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung. Diese maschinellen Geschirrspülmittel werden dem Verbraucher typischerweise in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Tabletten, zunehmend jedoch auch in flüssiger Form angeboten.

**[0003]** Eines der Hauptziele der Hersteller maschineller Reinigungsmittel ist die Verbesserung der Reinigungs- und Klarspüleleistung dieser Mittel, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungs- und Klarspüleleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird.

**[0004]** Zur Verbesserung der Klarspüleleistung und Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen werden üblicherweise spezielle Klarspülmittel oder klarspülaktive Substanzen eingesetzt, die in einer ersten Angebotsform separat zum maschinellen Geschirrspülmittel dosiert werden.

Ein biologisch abbaubares, separat zu dosierendes Klarspülmittel auf Grundlage spezifischer Polyalkoxylate wird beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP 1 682 643 B1 (Ecolab) beschrieben.

**[0005]** In einer zweiten Angebotsform werden die Klarspülmittel oder klarspülaktiven Substanzen in das maschinelle Geschirrspülmittel integriert ("mehr in 1" Geschirrspülmittel).

Eine solche Reinigungsmittelzusammensetzung zum maschinellen Geschirrspülen, in die ein spezifisches Tensid zur Verbesserung der Klarspüleigenschaften integriert ist, beschreibt die europäische Patentschrift EP 1 524 313 B1 (Dalli).

**[0006]** Die Entwicklungen im Bereich maschinellen Klarspülmittel zielen einerseits auf eine verbesserte Konfektionierung der beiden zuvor beschriebenen Angebotsformen, andererseits auf die Bereitstellung wirksamerer Klarspüladditive oder Additivkombinationen.

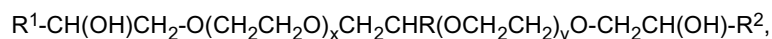
**[0007]** US7012052B1 (Procter & Gamble) offenbart maschinelle Geschirrspülmittel, die Gerüststoffe, Enzyme, hydrophob modifizierte anionische Polymere und ein Gemisch nichtionischer Tenside enthalten. Auch in DE4327327A1 (Henkel) wird ein maschinelles Geschirrspülmittel beschrieben, das Builder, Enzyme und ein Gemisch aus nichtionischen Tensiden enthält; ferner ist ein Acryl/Maleinsäure-Copolymer enthalten. Mischungen verschiedener nichtionischer Tenside und der Einsatz dieser Mischungen in Reinigungsmitteln werden in EP1764408A1 (Cognis), DE19738866A1 (Henkel) und DE4323252A1. (Henkel) beschrieben. Diesen Dokumenten ist auch zu entnehmen, dass die Tensidmischungen gute Klarspüleigenschaften aufweisen. Die Belagsinhibierung sowie die Reinigungs- und Klarspüleleistung von hydrophob modifizierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren in maschinellen Geschirrspülmitteln wird in WO2008/095563A1 (Henkel) offenbart.

**[0008]** Dieser Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel mit verminderter Belagsbildung und verbesserten Trocknungs- und Klarspüleigenschaften bereitzustellen, wobei diese verbesserten Trocknungs- und Klarspüleigenschaften insbesondere auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, also in Reinigungsverfahren mit Spülflottentemperaturen von 50°C oder darunter erzielt werden sollten.

**[0009]** Diese Aufgabe wurde durch ein maschinelles Geschirrspülmittel gelöst, welches neben einer spezifischen Tensidkombination weiterhin ein anionisches Copolymer aus der Gruppe der Polycarbonsäuren oder der Polysulfonsäuren enthält.

**[0010]** Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Enzym(e) sowie

a) ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel



in der

- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder. Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

b) ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;

c) ein anionisches Polymer C.

**[0011]** Die vorliegende Anmeldung hat maschinelle Geschirrspülmittel zum Gegenstand. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten

Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten. Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten zur Gewährleistung ihrer Reinigungswirkung Gerüststoff(e) und Enzym(e).

**[0012]** Als ersten Bestandteil enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil der Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, organische Cobuilder und Silikate.

**[0013]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Phosphat. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0014]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0015]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

**[0016]** Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in den maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt, so enthalten diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

**[0017]** Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0018]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0019]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0020]** Die Citrate werden ebenso wie die Phosphate bevorzugt in Kombination mit Carbonaten und/oder Hydrogencarbonat eingesetzt. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind daher durch eine Gerüststoffkombination aus Phosphat und Carbonat/Hydrogencarbonat bzw. aus Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat gekennzeichnet (vgl. Tabelle 1a und 1b unten). Selbstverständlich sind jedoch auch Gerüststoffkombinationen aus Phosphat, Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat realisierbar.

**[0021]** Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

**[0022]** Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0023]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyac-

## EP 2 358 853 B1

rylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0024]** Geeignet sind weiterhin copolymerer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0025]** Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0026]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  enthalten, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

**[0027]** In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

**[0028]** In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

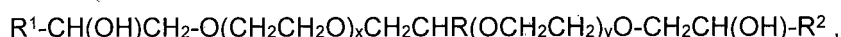
**[0029]** Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen 1 a und 1b entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym(e)	0,1 bis 15	0,1 bis 15	0,1 bis 15	0,1 bis 15
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10

Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym(e)	0,1 bis 15	0,1 bis 15	0,1 bis 15	0,1 bis 15
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,1 bis 8	0,1 bis 8	0,1 bis 8	0,1 bis 8
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	2 bis 6	2 bis 6	2 bis 6	2 bis 6
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

<sup>1</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel



in der

- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

<sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;

<sup>3</sup> ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate

\* „--“ bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

Als zweiten Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

**[0030]** Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

**[0031]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

**[0032]** Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören bei-

spielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

**[0033]** Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und  $\beta$ -Glucanasen.

**[0034]** Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

**[0035]** Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar. Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins, sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

**[0036]** Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltige Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

**[0037]** Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

**[0038]** Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

**[0039]** Bevorzugt werden insbesondere solche maschinellen Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

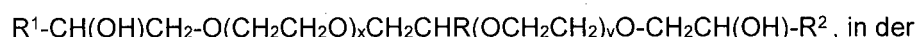
**[0040]** Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können den nachfolgenden Tabellen 2a und 2b entnommen werden:

EP 2 358 853 B1

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Protease **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

Inhaltsstoff	Rezeptur 5 [Gew.-%]	Rezeptur 6 [Gew.-%]	Rezeptur 7 [Gew.-%]	Rezeptur 8 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Protease **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,1 bis 8	0,1 bis 8	0,1 bis 8	0,1 bis 8
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	2 bis 6	2 bis 6	2 bis 6	2 bis 6
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

<sup>1</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel



- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkylenrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

<sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;

<sup>3</sup> ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate

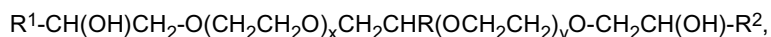
\* „--“ bedeutet in dieser, wie in allen nachfolgenden Tabellen: die Rezeptur ist frei von diesem Bestandteil

\*\* die Gewichtsangaben beziehen sich auf den Gewichtsanteil der Enzymzubereitung

**[0041]** Ein erster Bestandteil der für die verbesserte Trocknung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verantwortlichen Wirkstoffkombination aus nichtionischen Tensiden A und B sowie dem anionischen Polymer ist das nichtionische Tensid A.

**[0042]** Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids A am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 3 Gew.-%.

[0043] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als nichtionisches Tensid A ein Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

[0044] Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 3 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	--*	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Enzym **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

<sup>1</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CHR(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-R<sup>2</sup>, in der - R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen <sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;  
<sup>3</sup> ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate  
 \*\* die Gewichtsangaben beziehen sich auf den Gewichtsanteil der Enzymzubereitung

[0045] Bevorzugt werden insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CHR(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-R<sup>2</sup>, in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH<sub>2</sub>-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

[0046] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten als weiteren wesentlichen Bestandteil ein zweites nichtionisches Tensid B.

[0047] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids B am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 Gew.-%; bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 6 Gew.-%.

[0048] Bevorzugte nichtionische Tenside B weisen die allgemeine Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>z</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup> auf, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Der Zusatz dieser nichtionischen Tenside hat sich insbesondere in Bezug auf die Klarspüleistung und die Trocknung als vorteilhaft erwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>z</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup> in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8

## EP 2 358 853 B1

Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

**[0049]** Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$  enthält, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $y$  für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel  $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$ , zum Beispiel die  $C_{8-12}$  Fettalkohol-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether und die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO)<sub>40-80</sub>-2-hydroxyalkylether.

**[0050]** Erfindungsgemäße maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches Tensid B ein Tensid der allgemeinen Formel  $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$  eingesetzt wird, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, werden besonders bevorzugt.

**[0051]** Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 4 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Protease **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Amylase **	0,2 bis 10	0,2 bis 10	0,5 bis 8	0,5 bis 8
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
<sup>1</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ , in der - R, $R^1$ und $R^2$ unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen; <sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B der allgemeinen Formel $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$ , wobei $R^1$ und $R^2$ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen; <sup>3</sup> ein anionisches Polymer C aus der Gruppe der copolymeren Polycarboxylate und copolymeren Polysulfonate ** die Gewichtsangaben beziehen sich auf den Gewichtsanteil der Enzymzubereitung				

**[0052]** Bevorzugt werden weiterhin Tenside der Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

**[0053]** Erfindungsgemäß werden weiterhin auch Tenside der allgemeinen Formel  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$  bevorzugt, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für einen Wert zwischen 1 und 40 und  $y$  für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten  $[CH_2CH(CH_3)O]$  und  $[CH_2CH_2O]$  randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

**[0054]** Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside B zählen auch Niotenside der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Koh-

lenstoffatomen steht,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ , vorzugsweise jedoch für  $-CH_3$  steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit  $R^3 = -CH_3$  und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

**[0055]** Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Klarspüleistung und Trocknung deutlich verbessert werden.

**[0056]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

**[0057]** Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten oder andere allgemeine Formeln beschrieben werden können.

**[0058]** Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside b), die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) b) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von  $20^\circ\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb von  $25^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt zwischen  $25$  und  $60^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $26,6$  und  $43,3^\circ\text{C}$ , ist/sind besonders bevorzugt.

**[0059]** Im Hinblick auf die Optimierung der mittels der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zu erreichenden Klarspül- und Trocknungsleistung haben sich solche maschinellen Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen, in den das Gewichtsverhältnis des nichtionischen Tensids A zum nichtionischen Tensid B zwischen 0,05:1 und 1:2, vorzugsweise zwischen 0,1:1 und 1:1,5 und insbesondere zwischen 0,2:1 und 1:1 beträgt.

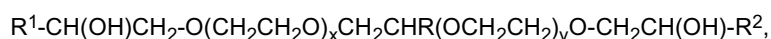
**[0060]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel enthalten als weiteren wesentlichen Bestandteil ein anionisches Polymer C. Bevorzugte anionische Copolymere sind die copolymeren Polycarboxylate und die copolymeren Polysulfonate.

**[0061]** Der Gewichtsanteil des copolymeren anionischen Polymers C am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 18 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 14 Gew.-%.

**[0062]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymer anionische Polymer C ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate, werden besonders bevorzugt, da durch die hydrophobe Modifizierung der anionischen Copolymere eine Verbesserung der Klarspül- und Trocknungseigenschaften dieser Mittel bei gleichzeitig geringer Belagsbildung erreicht werden kann.

**[0063]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten

- a) 0,5 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids A der allgemeinen Formel



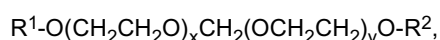
in der

- R,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

- b) 1 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;
- c) 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionisches Polymer C aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate

**[0064]** Weitere bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten

- a) 0,5 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids A der allgemeinen Formel



in der

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; und

## EP 2 358 853 B1

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

b) 1 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;

c) 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionisches Polymer C aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate

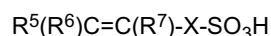
**[0065]** Die Copolymere C können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

**[0066]** Bevorzugte copolymeren Polysulfonate C enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

**[0067]** Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ , -OH oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

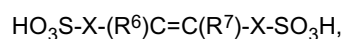
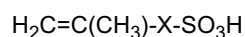
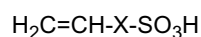
**[0068]** Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

**[0069]** Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H,  $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ , -OH oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_3$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0070]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

**[0071]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze. In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0072]** Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), jeweils bezogen auf das Polymer.

**[0073]** Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $g\text{mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $g\text{mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $g\text{mol}^{-1}$  aufweisen.

**[0074]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere C neben Carboxylgruppenhaltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

**[0075]** Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Copolymer C ein Copolymer, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- iii) nichtionische Monomer(e).

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0076]** Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-$ ,  $R^4$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und  $R^4$  für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

**[0077]** Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen,  $\alpha$ -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C<sub>22</sub>- $\alpha$ -Olefin, 2-Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)-acrylamid oder deren Mischungen.

**[0078]** Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 5 entnommen werden:

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
Anionisches Copolymer C <sup>3</sup>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

<sup>1a</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$ , in der

- R,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;  
 - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

<sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;

<sup>3</sup> ein anionisches Polymer C, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- iii) nichtionische Monomer(e).

**[0079]** Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, der Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

**[0080]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als weiteren Bestandteil ein Bleichmittel enthalten, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperezalainsäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

**[0081]** Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6 und 15 Gew.-%.

**[0082]** Als Bleichaktivatoren können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Bleichaktivatoren enthalten. Diese Verbindungen ergeben unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten Kohlenstoffatomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

**[0083]** Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bleichaktivator einen Bleichaktivator aus der Gruppe der acetylierten Amine, bei dem es sich vorzugsweise um Tetraacetylenylendiamin (TAED) handelt, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Diese Bleichaktivatoren, insbesondere TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

**[0084]** Zusätzlich oder alternativ zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise mindestens einen Bleichkatalysator. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0085]** Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise  $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$ ,  $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$ ,  $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$ ,  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$  und  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$  (OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

**[0086]** Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me<sub>3</sub>-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me<sub>4</sub>-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

**[0087]** Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

**[0088]** Einige beispielhafte Rezepturen für bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können der nachfolgenden Tabelle 6 entnommen werden:

EP 2 358 853 B1

Inhaltsstoff	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
5 Tripolyphosphat	5 bis 50	15 bis 40	--	--
Citrat	-- *	--	5 bis 40	15 bis 30
Carbonat	2 bis 45	2 bis 35	2 bis 45	2 bis 35
10 Nichtionisches Tensid A <sub>1</sub>	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10	0,05 bis 10
Nichtionisches Tensid B <sub>2</sub>	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	1 bis 10
15 Anionisches Copolymer C <sub>3</sub>	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18	0,5 bis 18
Natriumpercarbonat	2 bis 30	2 bis 30	4 bis 20	4 bis 20
Bleichkatalysator	0 bis 2	0,0025 bis 1	0 bis 2	0,0025 bis 1
20 Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100
25				
30				
35	<sup>1a</sup> ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel R <sup>1</sup> -CH(OH)CH <sub>2</sub> -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CHR(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> O-CH <sub>2</sub> CH(OH)-R <sup>2</sup> eingesetzt wird, in der - R, R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen <sup>2</sup> ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist; <sup>3</sup> ein anionisches Polymer C, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e) ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) iii) nichtionische Monomer(e).			

40 **[0089]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel können in den dem Fachmann bekannten Konfektionsformen, also beispielsweise in fester oder flüssiger Form, aber auch als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen.

45 **[0090]** Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate oder Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

50 **[0091]** Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, werden besonders bevorzugt.

55 **[0092]** Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können die gleichen oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen. Besonders bevorzugt werden insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

**[0093]** Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reini-

gungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

**[0094]** Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

**[0095]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

**[0096]** Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletten Sprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen.

**[0097]** Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

**[0098]** Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

**[0099]** Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so dass bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

**[0100]** Bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

**[0101]** Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tabletten-desintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Brausesysteme bestehen jedoch mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, ist beispielsweise die Citronensäure.

**[0102]** Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels, wobei die maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert werden. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend

a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;

b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

**[0103]** Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungs- und Trocknungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

**[0104]** Wie eingangs beschrieben, zeichnen sich erfindungsgemäße Mittel gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln durch eine verbesserte Trocknungsleistung aus. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmel-

## EP 2 358 853 B1

dung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspülen.

Beispiele

**[0105]** Zum Nachweis der verbesserten Trocknungswirkung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel wurde die Trocknungsleistung verschiedener Geschirrspülmittel unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmt

**[0106]** Hierzu wurde eine Maschinenladung Geschirr, umfassend Porzellan, Glas, Plastik und Edelstahl, nach Zugabe einer definierten Schmutzmenge in einer Geschirrspülmaschine (Bosch SGS 57M82; 50° Normal ohne Intensivtrocknung) mit 20 g der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten maschinellen Geschirrspülmittel bei einer Wasserhärte von 21°dH gespült. Die Dosierung der Geschirrspülmittel erfolgte im Hauptspülgang des Geschirrspülverfahrens.

	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	V3 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]	E2 [Gew.-%]
Kaliumtripolyphosphat	37	37	37	37	37
Nichtionisches Tensid A <sup>1</sup>	--	6,1	2,0	2,0	2,0
Nichtionisches Tensid B <sup>2</sup>	6,1	--	4,0	4,0	4,0
Anionisches Copolymer <sup>3</sup>	8,0	8,0	--	8,0	--
Anionisches Copolymer <sup>4</sup>	--	--	--	--	8,0
Natriumpercarbonat	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
TAED	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Natriumcarbonat	20	20	20	20	20
Protease	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Amylase	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Phosphonat	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Wasser, Misc	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

<sup>1</sup> R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CHR(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-R<sup>2</sup>, in der - R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; - x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

<sup>2</sup> Hydroxymischether der allgemeinen Formel C<sub>6-22</sub>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(EO)<sub>20-20</sub>-C<sub>2-26</sub>

<sup>3</sup> anionisches Copolymer aus der Gruppe der copolymeren Polysulfonate

<sup>4</sup> anionisches Copolymer aus der Gruppe der copolymeren hydrophob modifizierten Polysulfonate

**[0107]** Der Trocknungsindex wurde 30 Minuten nach Ende des Geschirrspülverfahrens bestimmt, wobei die Tür der Geschirrspülmaschine während dieser 30 Minuten geschlossen blieb.

Der Maximalwert bei bester Trocknung beträgt 0, bei schlechtester Trocknung 6,0.

Die Belagsbildung wurde gemeinsam mit dem Trocknungsindex bestimmt.

**[0108]** Die Ergebnisse des Versuches sind in der nachstehenden Tabelle angegeben und ergeben sich als Mittelwerte aus drei Versuchen:

	V1	V2	V3	E1	E2
Porzellan	4,5	4,5	1,5	3,0	1,5
Glas	2,0	5,4	1,5	2,0	1,5
Plastik	6,0	2,9	0,8	4,5	0,5
Edelstahl	1,5	3,9	0,7	1,0	1,5
Belagsbildung	gut	gut	ungenügend	gut	gut

**[0109]** Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Trocknungsleistung eines maschinellen Geschirrspülmittels

durch den Einsatz einer erfindungsgemäßen Tensidkombination deutlich verbessert werden kann. Eine weitere Verbesserung auf Grundlage dieses Tensidsystems kann durch die gleichzeitige Zugabe einer hydrophob modifizierten Polysulfonsäure erreicht werden.

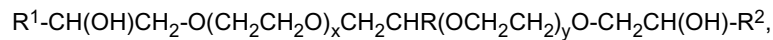
5

**Patentansprüche**

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Enzym(e) sowie

10

a) ein nichtionisches Tensid A der allgemeinen Formel



15

in der

- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

20

b) ein nichtionisches Tensid B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;  
c) ein anionisches Copolymer C.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids A zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 3 Gew.-% beträgt.

25

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als nichtionisches Tensid B ein Tensid der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20-120</sub>-R<sup>2</sup> eingesetzt wird, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, eingesetzt wird.

30

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids B zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 6 Gew.-% beträgt.

35

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das copolymer anionische Polymer C ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate

40

6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das copolymer anionische Polymer C ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolymere, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- iii) nichtionische Monomer(e).

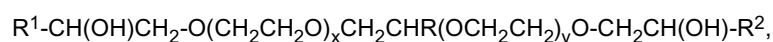
45

7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des copolymeren anionischen Polymers C zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 18 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 14 Gew.-% beträgt.

50

8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend

a) 0,5 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids A der allgemeinen Formel



55

in der

- R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;

## EP 2 358 853 B1

- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

- b) 1 bis 10 Gew.-% eines nichtionischen Tensids B, welches von dem nichtionischen Tensid A verschieden ist;  
c) 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionisches Polymer C aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate

9. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der vorherigen Ansprüche.

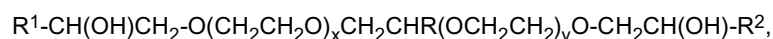
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt wird.

11. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der vorherigen Ansprüche zur Verbesserung der Trocknung beim maschinellen Geschirrspüler.

### Claims

1. An automatic dishwasher detergent containing builder(s), enzyme(s) and

a) a non-ionic surfactant A of general formula



in which

- R, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent, independently of one another, an alkyl functional group or alkenyl functional group having from 6 to 22 carbon atoms;
- x and y represent, independently of one another, values of between 1 and 40;

b) a non-ionic surfactant B that is different from the non-ionic surfactant A;

c) an anionic copolymer C.

2. The automatic dishwasher detergent according to claim 1, **characterized in that** the percentage by weight of the non-ionic surfactant A is between 0.05 and 10 wt.%, preferably between 0.1 and 8 wt.%, preferably between 0.5 and 5 wt.% and in particular between 1 and 3 wt.%.

3. The automatic dishwasher detergent according to either of the preceding claims, **characterized in that** a surfactant of general formula R<sup>1</sup>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20-120</sub>-R<sup>2</sup> is used as the non-ionic surfactant B, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> representing, independently of one another, a linear or branched aliphatic hydrocarbon functional group having from 2 to 20 carbon atoms.

4. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the percentage by weight of the non-ionic surfactant B is between 0.1 and 30 wt.%, preferably between 0.5 and 20 wt.%, preferably between 1 and 10 wt.% and in particular between 2 and 6 wt.%.

5. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the copolymeric anionic polymer C is selected from the group of the hydrophobically modified polycarboxylates and polysulfonates.

6. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the copolymeric anionic polymer C is selected from the group of the copolymers, comprising

i) carbonic acid group-containing monomer(s)

ii) sulfonic acid group-containing monomer(s)

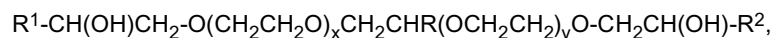
iii) non-ionic monomer(s).

7. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the percentage by weight of the copolymeric anionic polymer C is between 0.1 and 20 wt.%, preferably between 0.5 and 18 wt.%,

preferably between 1.0 and 15 wt.% and in particular between 4 and 14 wt.%.

8. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, containing

a) from 0.5 to 5 wt.% of a non-ionic surfactant A of general formula



in which

- R, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent, independently of one another, an alkyl functional group or alkenyl functional group having from 6 to 22 carbon atoms;
- x and y represent, independently of one another, values of between 1 and 40;

b) from 1 to 10 wt.% of a non-ionic surfactant B that is different from the non-ionic surfactant A;

c) from 1 to 15 wt.% of a copolymeric anionic polymer C from the group of the hydrophobically modified polycarboxylates and polysulfonates.

9. A method for cleaning dishes in a dishwasher using an automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims.

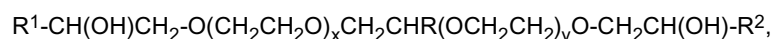
10. The method according to claim 9, **characterized in that** the dishwashing process is carried out at a bath temperature of less than 60°C, preferably less than 50°C.

11. The use of an automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims for improving the drying process during automatic dishwashing.

## Revendications

1. Détergent pour vaisselle en machine, contenant un ou plusieurs adjuvants pour détergents, une ou plusieurs enzymes ainsi que

a) un tensioactif non ionique A de formule générale



où

- R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle ou un radical alcényle comportant 6 à 22 atomes de carbone ;
- x et y représentent, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs comprises entre 1 et 40;

b) un tensioactif non ionique B, différent du tensioactif non ionique A ;

c) un copolymère anionique C.

2. Détergent pour vaisselle en machine selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la part du tensioactif non ionique A représente entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 8 % en poids, de manière davantage préférée entre 0,5 et 5 % en poids et de manière particulièrement préférée entre 1 et 3 % en poids.

3. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le tensioactif non ionique B utilisé est un tensioactif de formule générale R<sup>1</sup>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20-120</sub>-R<sup>2</sup>, où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié comportant 2 à 20 atomes de carbone.

4. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la part du tensioactif non ionique B représente entre 0,1 et 30 % en poids, de préférence entre 0,5 et 20 % en poids, de manière davantage préférée entre 1 et 10 % en poids et de manière particulièrement préférée entre 2 et

6 % en poids.

5 5. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère anionique copolymère C est choisi dans le groupe constitué des polycarboxylates à modification hydrophobe et des polysulfonates.

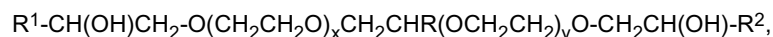
6. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère anionique copolymère C est choisi dans le groupe des copolymères, comprenant

- 10 i) un ou plusieurs monomères contenant des groupes acide carboxylique  
 ii) un ou plusieurs monomères contenant des groupes acide sulfonique  
 iii) un ou plusieurs monomères non ioniques.

15 7. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en que la part du polymère anionique copolymère C est comprise entre 0,1 et 20 % en poids, de préférence entre 0,5 et 18 % en poids, de manière davantage préférée entre 1,0 et 15 % en poids et de manière tout particulièrement préférée entre 4 et 14 % en poids.

20 8. Détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant

- a) 0,5 à 5 % en poids d'un tensioactif non ionique A de formule générale



25 où

- R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle ou un radical alcényle comportant 6 à 22 atomes de carbone ;  
 - x et y représentent, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs comprises entre 1 et 40

- 30 b) 1 à 10 % en poids d'un tensioactif non ionique B, différent du tensioactif non ionique A ;  
 c) 1 à 15 % en poids d'un polymère anionique copolymère C issu du groupe des polycarboxylates à modification hydrophobe et des polysulfonates.

35 9. Procédé de lavage de la vaisselle dans une machine à laver la vaisselle, utilisant le détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes.

40 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le procédé de lavage de la vaisselle est exécuté à une température de fonctionnement inférieure à 60 °C, de préférence inférieure à 50 °C.

45 11. Utilisation d'un détergent pour vaisselle en machine selon l'une quelconque des revendications précédentes permettant d'améliorer le séchage lors du lavage de la vaisselle en machine.

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1682643 B1, Ecolab [0004]
- EP 1524313 B1, Dalli [0005]
- US 7012052 B1 [0007]
- DE 4327327 A1, Henkel [0007]
- EP 1764408 A1, Cognis [0007]
- DE 19738866 A1, Henkel [0007]
- DE 4323252 A1, Henkel [0007]
- WO 2008095563 A1, Henkel [0007]