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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. August 2013 (22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/120635 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 17/04* (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/050207

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Januar 2013 (08.01.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 202 178.7
14. Februar 2012 (14.02.2012) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **BENDA, Konstantin**; Kronprinzenstr. 131, 40217 Düsseldorf (DE). **EITING, Thomas**; Im Besental 15, 40589 Düsseldorf (DE). **MUßMANN, Nina**; Am Kuhbusch 109, 47877 Willich (DE). **BASTIGKEIT, Thorsten**; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2013/120635 A1

(54) **Title**: ENZYME-CONTAINING CLEANING AGENT WITH POLYVALENT ALCOHOLS

(54) **Bezeichnung** : ENZYMHALTIGES REINIGUNGSMITTEL MIT MEHRWERTIGEN ALKOHOLEN

(57) **Abstract**: According to the invention, it has been discovered that enzymes in cleaning agents can be effectively stabilised by adding polyvalent, high-viscosity alcohols, even in the absence of standard enzyme stabilising agents.

(57) **Zusammenfassung**: Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, dass sich Enzyme in Reinigungsmitteln durch Zugabe mehrwertiger Alkohole bei hoher Viskosität auch in Abwesenheit üblicher Enzymstabilisatoren gut stabilisieren lassen.

Enzymhaltiges Reinigungsmittel mit mehrwertigen Alkoholen

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige enzymhaltige Reinigungsmittel mit hoher Viskosität, die in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten sind und mehrwertige Alkohole enthalten.

Die Verbraucher haben sich an bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Geschirrspülmitteln gewöhnt und nutzen diese Produkte vor allem in der Form von Tabletten. Auf der anderen Seite setzen sich flüssige Angebotsformen in Form von Multifunktionsgelen mehr und mehr am Markt durch. Vor allem die schnelle Löslichkeit und die damit verbundene schnelle Verfügbarkeit der aktiven Inhaltsstoffe bietet Vorteile insbesondere in zeitverkürzten Spülprogrammen. Aus Sicht der Verbraucher ist es wünschenswert, die Vorteile beider Angebotsformen zu kombinieren und ein vorportioniertes Flüssigprodukt anzubieten.

Um ein flüssiges Geschirrspülmittel in eine vorportionierte Angebotsform zu bringen, ist die Verwendung von kaltwasserlöslichen Folien in der Form von Beuteln üblich. Der Formelentwicklung sind damit Grenzen gesetzt, da nur eine begrenzte Menge Wasser in das Produkt eingearbeitet werden kann. Eine Überschreitung der Wassermenge führt zu einem vorzeitigen Auflösen der umhüllenden wasserlöslichen Folie. Zusätzlich ist das für eine ausreichende Spülleistung notwendige Enzymsystem, insbesondere die verwendeten Proteasen, normalerweise mit einer entsprechenden Stabilisierung auszurüsten, damit eine ausreichende Lagerstabilität erreicht wird. Üblicherweise werden dazu Borsäure und ihre Derivate eingesetzt, die allerdings in Kontakt mit der wasserlöslichen Folie Vernetzungsreaktionen auslösen und damit eine Versprödung und Herabsetzung der Wasserlöslichkeit des Polymers bewirken können.

Überraschend wurde nun gefunden, dass bei geschickter Wahl eines Lösungsmittelsystems umfassend mehrwertige Alkohole in Kombination mit der Einstellung einer hohen Viskosität auf eine zusätzliche Stabilisierung des Enzymsystems verzichtet werden kann. So ist auch nach vier Wochen bei 40°C kein Verlust der Reinigungsleistung erkennbar, obwohl auf die üblichen Stabilisatoren wie Ca-Salze, Borsäure und deren Derivate etc. verzichtet wurde.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein flüssiges enzymhaltiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, das mindestens 20 Gew.-% mehrwertige Alkohole enthält und eine Viskosität oberhalb 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C) aufweist.

Bei dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein Geschirrspülmittel, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspülmittel.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel zum Einsatz kommt.

Die Menge an in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzten mehrwertigen Alkohol liegt bei mindestens 20 Gew.-%, insbesondere bei mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 28 Gew.-%, vor allem bei mindestens 30 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, vor allem 28 bis 40 Gew.-%.

Der mehrwertige Alkohol ist vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus mindestens zwei mehrwertigen Alkoholen eingesetzt.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das 1,2-Propylenglykol. 1,2-Propylenglykol wird in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, eingesetzt.

Ein weiterer erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das Glycerin. Glycerin wird in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol eingesetzt.

Das Glycerin wird hierbei vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt. Das 1,2-Propylenglykol wird hierbei vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 25 Gew.-%, vor allem mindestens 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, vor allem 28,5 bis 32,0 Gew.-%, beträgt.

Bei dem flüssigen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Wasser-haltige Zusammensetzung. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt

vorzugsweise bei maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 20 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, vor allem 18 bis 19,8 Gew.-%.

Die Viskosität erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt oberhalb 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C), vorzugsweise zwischen 4000 und 7000 mPas, insbesondere zwischen 4500 und 6500 mPas, vor allem zwischen 5000 und 6000 mPas.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel 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 Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-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.

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 Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

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

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

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 β-Glucanasen.

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).

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. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren, wie beispielsweise Borsäure oder deren Derivate, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform sind erfindungsgemäße Reinigungsmittel jedoch im Wesentlichen frei von Borsäure und deren Derivaten, da diese Inhaltsstoffe zu unerwünschten Wechselwirkungen mit der wasserlöslichen Folie führen können. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reinigungsmittel auch im Wesentlichen frei von weiteren Enzymstabilisatoren, insbesondere frei von Calciumsalzen, mit Ausnahme der erfindungsgemäß einzusetzenden mehrwertigen Alkohole. „Im Wesentlichen frei“ bedeutet hierbei, dass das Reinigungsmittel weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-%, der betreffenden Komponente(n) enthält. Ganz besonders bevorzugt ist das Reinigungsmittel völlig frei von der betreffenden Komponente.

Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form 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 Hilfsmitteln versetzt.

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 enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder

Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

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.

Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, 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.

Überraschenderweise bewirkt die Anwesenheit von Sulfopolymeren eine weitere Stabilisierung der Zusammensetzung, so dass in einer bevorzugten Ausführungsform weiterhin mindestens ein Sulfopolymer in der Zusammensetzung enthalten ist.

Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%.

Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

Bevorzugte copolymere Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

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, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

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

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$R^5(R^6)C=C(R^7)$-X-SO_3H

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, geradkettigter 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-$C(CH_3)_2$-, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-CH_2- und -C(O)-NH-$CH(CH_3)$-CH_2-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$H_2C=CH$-X-SO_3H
$H_2C=C(CH_3)$-X-SO_3H
HO_3S-X-$(R^6)C=C(R^7)$-X-SO_3H,

in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH_3, -CH_2CH_3, -$CH_2CH_2CH_3$ und -$CH(CH_3)_2$ 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-$C(CH_3)_2$-, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-CH_2- und -C(O)-NH-$CH(CH_3)$-CH_2-.

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-propen1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfo-propylmethacrylat, 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.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $gmol^{-1}$ aufweisen.

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

Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere und

iii) optional nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

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, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $–CH_2-$, -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.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methlypenten-1, 3-Methlypenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Diemthylhexen-1, 2,5-Dimethlyhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-α-Olefin, 2-Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstryol, 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, Methacrylsäure-stearylester, *N*-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und *N*-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

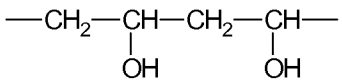
Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymere beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten. Die wasserlösliche Verpackung erlaubt eine Portionierung des Reinigungsmittels. Die Menge an

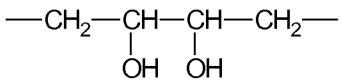
Reinigungsmittel in der Portionspackung beträgt vorzugsweise 5 bis 50 g, besonders bevorzugt 10 bis 30 g, vor allem 15 bis 25 g.

Die wasserlösliche Verpackung umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87–99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000

bis 100.000 gmol-1, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 gmol-1, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol-1 und insbesondere von 15.000 bis 70.000 gmol-1 liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Die wasserlösliche Verpackung hat vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 500 µm, insbesondere von 20 µm bis 400 µm, besonders bevorzugt von 30 µm bis 300 µm, vor allem von 40 µm bis 200 µm, insbesondere von 50 µm bis 150 µm.

Ein besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol ist beispielsweise unter dem Handelsnamen M8630 (Monosol) erhältlich.

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 6 und 10, besonders bevorzugt zwischen 7 und 9, vor allem zwischen 7 und 8.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R^1-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A''O)_y$-$(A'''O)_z$-R^2, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder –Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können,

bevorzugt sind.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, nachfolgend auch als „Hydroxymischether" bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R^1, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

Besonders bevorzugt sind 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 18 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 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.
Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{15-40}$-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) 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 Kohlenstoffatomen 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.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $–CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1, R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-R^2 erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder –Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{10-80}$-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{40-80}$-2-hydroxyalkylether

Bevorzugte flüssige Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu diesen Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, Phosphonate, MGDA, GLDA, EDDS, organische Cobuilder und Silikate.

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 Reinigungsmittels.

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.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_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.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in den Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetall-phosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% uns insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei.

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

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, Nitrilotriessigsäure (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 milderen pH-Wertes von Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Phosphat und Citrat oder eine Mischung aus GLDA und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Phosphat oder GLDA vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-%, beträgt.

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.

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

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in

erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

Bevorzugt wird, insbesondere in phosphatreduzierten und phosphatfreien Mitteln, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus MGDA, GLDA und EDDS eingesetzt.

MGDA (Methylgylcindiessigsäure), GLDA (Glutaminsäure-N,N-diessigsäure) und EDDS (Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure) werden in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, 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 $Na_2O : SiO_2$ 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.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind Silikat-frei.

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 erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weiteren Lösungsmitteln, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere

Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Als Glaskorrosionsinhibitoren werden vorzugsweise Zinksalze eingesetzt. Glaskorrosionsinhibitoren sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Patentansprüche

1. Flüssiges enzymhaltiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens 20 Gew.-% mehrwertige Alkohole, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Viskosität von mindestens 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C) aufweist.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, vor allem 28 bis 40 Gew.-%, mehrwertige Alkohole enthält, insbesondere ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Mischungen daraus.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als mehrwertigen Alkohol 1,2-Propylenglykol enthält, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol enthält, wobei das Glycerin in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%, und das 1,2-Proplyenglykol in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt wird, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol 25 bis 45 Gew.-%, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, vor allem 28,5 bis 32,0 Gew.-%, beträgt.

5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es keine Borsäure oder Borsäure-Derivate enthält und vorzugsweise auch keine weiteren Enzymstabilisatoren enthält.

6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Sulfopolymer enthält, wobei es sich bei dem Sulfopolymer vorzugsweise um ein Polymer handelt, umfassend
   i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere,
   ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere und
   iii) optional nichtionische, insbesondere hydrophobe, Monomere,

   und wobei die Gesamtmenge an Sulfopolymer vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 14 Gew.-%, vor allem 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung maximal 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 19,8 Gew.-% Wasser, enthält.

8. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Mischung aus Phosphat und Citrat oder eine Mischung aus GLDA und Citrat enthält, wobei die Menge an Phosphat oder GLDA vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-%, beträgt.

9. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wasserlöslichen Verpackung um eine Polyvinylalkohol-haltige Folie handelt.

10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Einsatz kommt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/050207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/20 C11D3/386 C11D17/04 C11D3/37
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/018611 A1 (PROCTER & GAMBLE) 4 March 2004 (2004-03-04) page 7, lines 1-5; claims; examples	1-10
X	CA 1 112 534 A1 (PROCTER & GAMBLE) 17 November 1981 (1981-11-17) claims; examples	1-10
X	EP 1 462 514 A1 (UNILEVER) 29 September 2004 (2004-09-29) claims; examples	1-10
X	DE 103 13 453 A1 (HENKEL KGAA) 14 October 2004 (2004-10-14) claims 1,6; examples	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 April 2013	11/04/2013

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

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/050207

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/055969 A1 (UNILEVER) 10 July 2003 (2003-07-10) page 121, line 16 - line 20; claim 1; examples	1-10
X	WO 2005/111186 A1 (PROCTER & GAMBLE) 24 November 2005 (2005-11-24) claims 1,4; examples	1-10
X	EP 1 666 579 A1 (PROCTER & GAMBLE) 7 June 2006 (2006-06-07) paragraph [0033]; claims	1-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/050207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004018611 A1	04-03-2004	AU 2003262779 A1	11-03-2004
		BR 0313595 A	12-07-2005
		CA 2496227 A1	04-03-2004
		EP 1537200 A1	08-06-2005
		JP 2005535766 A	24-11-2005
		MX PA05001956 A	28-04-2005
		US 2004067861 A1	08-04-2004
		WO 2004018611 A1	04-03-2004
CA 1112534 A1	17-11-1981	NONE	
EP 1462514 A1	29-09-2004	AT 315632 T	15-02-2006
		DE 602004000316 T2	27-07-2006
		EP 1462514 A1	29-09-2004
		ES 2256818 T3	16-07-2006
DE 10313453 A1	14-10-2004	NONE	
WO 03055969 A1	10-07-2003	AR 038081 A1	29-12-2004
		AT 319804 T	15-03-2006
		AU 2002356734 A1	15-07-2003
		DE 60209821 T2	17-08-2006
		EP 1458843 A1	22-09-2004
		ES 2258178 T3	16-08-2006
		US 2003130154 A1	10-07-2003
		WO 03055969 A1	10-07-2003
WO 2005111186 A1	24-11-2005	AT 364678 T	15-07-2007
		BR PI0510979 A	27-11-2007
		CA 2565157 A1	24-11-2005
		CN 1984987 A	20-06-2007
		DE 602005001353 T2	21-02-2008
		EP 1749083 A1	07-02-2007
		ES 2287831 T3	16-12-2007
		JP 2007536412 A	13-12-2007
		US 2005256024 A1	17-11-2005
		WO 2005111186 A1	24-11-2005
EP 1666579 A1	07-06-2006	AT 437215 T	15-08-2009
		BR PI0517995 A	21-10-2008
		CA 2586052 A1	01-06-2006
		EP 1666579 A1	07-06-2006
		ES 2326818 T3	20-10-2009
		JP 4672730 B2	20-04-2011
		JP 2008518861 A	05-06-2008
		US 2006276364 A1	07-12-2006
		WO 2006057905 A1	01-06-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/050207

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/20 C11D3/386 C11D17/04 C11D3/37
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/018611 A1 (PROCTER & GAMBLE) 4. März 2004 (2004-03-04) Seite 7, Zeilen 1-5; Ansprüche; Beispiele	1-10
X	CA 1 112 534 A1 (PROCTER & GAMBLE) 17. November 1981 (1981-11-17) Ansprüche; Beispiele	1-10
X	EP 1 462 514 A1 (UNILEVER) 29. September 2004 (2004-09-29) Ansprüche; Beispiele	1-10
X	DE 103 13 453 A1 (HENKEL KGAA) 14. Oktober 2004 (2004-10-14) Ansprüche 1,6; Beispiele	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. April 2013	11/04/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hillebrecht, Dieter

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/050207

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/055969 A1 (UNILEVER) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Seite 121, Zeile 16 - Zeile 20; Anspruch 1; Beispiele	1-10
X	WO 2005/111186 A1 (PROCTER & GAMBLE) 24. November 2005 (2005-11-24) Ansprüche 1,4; Beispiele	1-10
X	EP 1 666 579 A1 (PROCTER & GAMBLE) 7. Juni 2006 (2006-06-07) Absatz [0033]; Ansprüche	1-10

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/050207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004018611 A1	04-03-2004	AU 2003262779 A1	11-03-2004
		BR 0313595 A	12-07-2005
		CA 2496227 A1	04-03-2004
		EP 1537200 A1	08-06-2005
		JP 2005535766 A	24-11-2005
		MX PA05001956 A	28-04-2005
		US 2004067861 A1	08-04-2004
		WO 2004018611 A1	04-03-2004
CA 1112534 A1	17-11-1981	KEINE	
EP 1462514 A1	29-09-2004	AT 315632 T	15-02-2006
		DE 602004000316 T2	27-07-2006
		EP 1462514 A1	29-09-2004
		ES 2256818 T3	16-07-2006
DE 10313453 A1	14-10-2004	KEINE	
WO 03055969 A1	10-07-2003	AR 038081 A1	29-12-2004
		AT 319804 T	15-03-2006
		AU 2002356734 A1	15-07-2003
		DE 60209821 T2	17-08-2006
		EP 1458843 A1	22-09-2004
		ES 2258178 T3	16-08-2006
		US 2003130154 A1	10-07-2003
		WO 03055969 A1	10-07-2003
WO 2005111186 A1	24-11-2005	AT 364678 T	15-07-2007
		BR PI0510979 A	27-11-2007
		CA 2565157 A1	24-11-2005
		CN 1984987 A	20-06-2007
		DE 602005001353 T2	21-02-2008
		EP 1749083 A1	07-02-2007
		ES 2287831 T3	16-12-2007
		JP 2007536412 A	13-12-2007
		US 2005256024 A1	17-11-2005
		WO 2005111186 A1	24-11-2005
EP 1666579 A1	07-06-2006	AT 437215 T	15-08-2009
		BR PI0517995 A	21-10-2008
		CA 2586052 A1	01-06-2006
		EP 1666579 A1	07-06-2006
		ES 2326818 T3	20-10-2009
		JP 4672730 B2	20-04-2011
		JP 2008518861 A	05-06-2008
		US 2006276364 A1	07-12-2006
		WO 2006057905 A1	01-06-2006