



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



① Veröffentlichungsnummer: **0 423 487 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 90117621.4

⑤ Int. Cl.⁵: **C11D 3/12, C11D 3/37,
C11D 17/00**

⑳ Anmeldetag: 13.09.90

⑳ Priorität: 18.10.89 DE 3934675

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.91 Patentblatt 91/17

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦ Anmelder: **Joh. A. Benckiser GmbH
Benckiserplatz 1
W-6700 Ludwigshafen/Rh. 1(DE)**

⑦ Erfinder: **Gross, Wolfgang
Ludwigshafener Strasse 20
W-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Wäschenbach, Guido
Lüderitzstrasse 35
W-6800 Mannheim 81(DE)
Erfinder: Golz, Klaus
In der Schwingstrasse 28
W-6800 Mannheim 24(DE)**

⑦ Vertreter: **Grussdorf, Jürgen, Dr. et al
Patentanwälte Zellentin & Partner
Rubensstrasse 30
W-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑤ Klarspüler für Geschirrspülmaschinen.

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klarspülern für Geschirrspülmaschinen in Form eines in Wasser langsam löslichen Festblocks welcher 5 -40 vorzugsweise 10-20 Gew.% Tenside und 3-50 Gew.% vorzugsweise 20-40 Gew.% Builder sowie vorzugsweise 3,0 bis 7,0 Gew.% geeignete Trägerstoffe und gegebenenfalls bis zu 1% Farb-und/oder Duftstoffe und/oder eine Chlor- abgebende Substanz enthält wobei als Builder eine phosphatfreie Mischung verwendet wird, welche 30-80 Gew.% eines Natriumaluminiumsilikats vom Typ Zeolith A, und 20-50% eines Polymaleinats mit einem Molekulargewicht von 800 - 10.000 sowie 0 50 % eines biologisch abbaubaren Builders enthält.

EP 0 423 487 A2

KLARSPÜLER FÜR GESCHIRRSPÜLMASCHINEN

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neuer Klarspüler für Geschirrspülmaschinen in Form eines in Wasser langsam löslichen Festblocks, welcher keine umweltschädigenden Phosphate enthält.

Moderne Geschirrspülmittel verfügen über ein mehr oder weniger ausgeklügeltes Steuersystem, bei dem neben einer Vorspülung, dem Hauptreinigungsgang, bei dem das eigentliche Spülmittel bei höheren Temperaturen zum Einsatz gebracht wird, ein oder mehrere Klarspülgänge nachgeschaltet werden, bevor das gereinigte Geschirr unter Wärmeeinwirkung getrocknet wird. Durch das Klarspülen sollen Reste von Reinigungsmittel, die aus dem Hauptwaschgang noch an dem Geschirr anhaften entfernt werden. Beim Spülen mit Wasser bleiben jedoch Wassertröpfchen auf dem Geschirr zurück, die insbesondere in Gebieten mit hartem Wasser nach dem Trocknen blinde Flecken aus Calcium- und Magnesiumsalzen bilden. Es ist deshalb seit längerem üblich, dem zum Spülen verwendeten letzten Spülwasser einen Klarspüler zuzusetzen, welcher einerseits ein Tensid enthält, welches dafür sorgt, daß das Spülwasser möglichst rückstandsfrei von dem Geschirr ablaufen kann und andererseits Buildersubstanzen enthält, welche Calcium- und Magnesiumionen binden und dadurch eine Ablagerung der entsprechenden Carbonate auf dem Geschirr verhindert bzw. bereits ausgefallene Carbonate wieder in Lösung bringt. Darüber hinaus können diese Klarspüler noch Mittel enthalten, welche nach dem Trocknen dem Geschirr einen Oberflächenglanz verleihen.

Aufgrund ihrer hervorragenden Buildereigenschaften wurden für diesen Zweck in der Vergangenheit praktisch ausschließlich Polyphosphate, insbesondere Tripolyphosphat eingesetzt. Da diese Stoffe der Klarspüllösung nur in sehr geringen Konzentrationen zugesetzt werden müssen, ist es vielfach üblich, nicht über einen komplizierten Steuerungsmechanismus aus entsprechenden Vorratsbehältern flüssige Klarspüler in das Spülwasser zuzufügen, sondern einen Festblock aus Klarspüler und geeigneten Trägerstoffen, welche eine sehr geringe Auflösungsgeschwindigkeit haben, direkt in die Spülkammer der Geschirrspülmaschine einzubringen, wobei diese entweder mit einem gesonderten Korb in der Maschine befestigt werden oder der Festblock in den Besteckkorb der Spülmaschine eingelegt wird. Der Klarspüler wird auf dieser Art nicht nur in die Klarspüllösung selbst, sondern auch in die Haupt- und Vorspülung mit eingebracht, was jedoch nicht stört, da er dort die Reinigungsleistung verbessert. Der geringe Mehraufwand an dem Klarspüler wird daher durch eine

entsprechend geringere Menge an notwendigem Hauptspülmittel preislich kompensiert. Durch den Zusatz geeigneter Trägerstoffe wird dabei der Klarspüler so langsam abgegeben, daß ein einzelner Festblock mit beispielsweise einer Kantenlänge von 2,5 cm ausreicht, um mehrere Spülgänge hindurch für ein einwandfreies Klarspülen zu sorgen.

Phosphate in Klarspülern sind jedoch zunehmend unerwünscht. Zum einen trägt trotz der geringen Mengen, die über Klarspülmittel ins Abwasser gelangen ihr Phosphatgehalt zur Umweltbelastung bei und läuft damit dem allgemeinen Ziel die Phosphatbelastung der Flüsse zu reduzieren entgegen.

Zum anderen hat sich herausgestellt, daß sehr geringe Phosphatmengen in hartem Wasser nicht als Builder wirken und die Calciumionen in Lösung halten sondern schwerlösliche Beläge von Calciumphosphat bilden, welche als Schleier auf dem Geschirr abgelagert werden.

Aus der EP-A 0182 461 sind Klarspülmittel in Form von Festblöcken bekannt, welche aus einem in Wasser wenig löslichen Netzmittel, insbes. Polyoxypropylenpolyoxyethylen-Blockpolymerisat, Harnstoff und einem in Wasser schwerlöslichen Zusatzstoff bestehen. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Netzmittels wird dabei durch den Harnstoff gefördert und durch den Zusatzstoff gebremst, so daß sie in weiteren Grenzen einstellbar ist. Für kalkreiches Wasser sind solche Builder-freien Mittel ungeeignet.

Aus der EP-A 0154421 sind ähnliche Klarspüler bekannt, die aus Polyethylenglykol, Alkanolamiden, Polyoxyethylalkoholen und Polyoxyethylaminen bestehen, wobei die Zusammensetzung und der Kondensationsgrad es ermöglichen, die Tensidwirkung und die Lösungsgeschwindigkeit einzustellen. Auch diese Produkte sind Builder-frei und in kalkreichem Wasser nicht zu verwenden.

Aus der EP-A 0139330 sind Klarspülmittel bekannt, welche aus einem natürlichen oder künstlich hergestellten Ton, insbesondere vom Hectorit-Typ, einem Netzmittel und Natriumcitrat sowie Isopropylalkohol und Wasser als Lösungsmittel bestehen. Die Mischungen werden in allen beschriebenen Ausführungsformen als Lösung bzw. Suspension dem Spülwasser zugefügt, obwohl auch eine feste Zugabe als Pulver, Tablette, Block oder Granulat erwogen wird. Die Handhabung solcher Stoffe ist daher problematisch.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Klarspülmittel in Form eines in Wasser langsam löslichen Festblocks zu entwickeln, welches neben einer guten Klarspüelleistung vor allem umweltfreundlich und phosphatfrei ist und auch in kalkreichem Spülwas-

ser verwendbar ist.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die in den Patentansprüchen gekennzeichneten Merkmale bewirkt.

Es muß überraschend erscheinen, daß Zeolith als Buildersubstanz in einem Klarspüler verwendet werden kann, da eigentlich zu erwarten war, daß statt der Ablagerung von Calciumcarbonaten sich nunmehr Ablagerungen aus Zeolithteilchen auf dem Geschirr wiederfinden würden. Da für eine weitgehende Bindung der Calcium- und Magnesiumionen an den Builder dieser im Überschuß vorhanden sein muß, ist nämlich die Gefahr, daß der Builder selbst als schwerlöslicher Rückstand auf dem blanken Geschirrfächchen zurückbleibt, sehr groß.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß dies nicht der Fall ist, wenn der Zeolithbuilder mit einem Polymaleinat einer definierten Größenordnung, d. h. einem Molekulargewicht von 800 - 10.000 vermischt und auf das Geschirr als Klarspülbestandteil aufgebracht wird. Es wird angenommen, daß diese Polymeren dafür sorgen, daß die Zeolithteilchen sich nicht auf der Geschirroberfläche festsetzen können sondern mit dem Spülwasser ablaufen.

In beschränktem Umfang kann statt der vorgenannten Zeolithe auch ein anderer biologisch abbaubarer an sich bekannter Builder eingesetzt werden, wobei z. B. komplexbildende Säuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure oder Gluconsäure sowie niedermolekulare Polyacrylate eingesetzt werden können.

Um eine gleichmäßige Ablösung des Klarspülers von der Oberfläche des Festblocks zu erreichen, sollte dieser homogen sein, was sich am leichtesten dadurch erreichen läßt, daß man alle Komponenten gemeinsam schmilzt und die Schmelze glasartig erstarren läßt, d. h. ohne daß die Komponenten in größeren Bereichen kristallisieren was zu Riß- und Spaltenbildung führen könnte. Aus diesem Grunde werden leicht schmelzbare wasserlösliche Trägerstoffe, wie die bei Raumtemperatur festen Polyethylenglycole, als Trägerstoffe bevorzugt. Um die Wasserlöslichkeit und damit die Ablösungsgeschwindigkeit zu steuern, werden diesem Trägerstoff noch andere Produkte wie Stearinsäure, Ethanolamid und/oder Stearinsäureamid zugefügt.

Die verwendeten Tenside müssen möglichst schaumarm sein, um ein klares Abfließen der Spüllösung zu ermöglichen. Prinzipiell können sowohl kationische als auch anionische als auch nichtionogene Tenside verwendet werden. Besonders bevorzugt werden nichtionogene Tenside wegen ihrer guten Abbaubarkeit, insbesondere Fettalkoholalkoxilate.

Die erfindungsgemäßen Produkte können dar-

überhinaus noch in geringem Maße Farbstoffe oder Parfüms enthalten, um die Produkte für den Verbraucher attraktiver zu gestalten. An sonstigen Zusätzen sind beispielsweise chlorfreisetzenende Mittel wie Natriumdichlorisozyanat welche eine zusätzliche Sterilisierung des Geschirrs bewirken können, Elektrolytsalze wie Natriumsulfat oder Natriumchlorid, die die Löslichkeit beeinflussen oder andere für diesen Zweck bekannte Zusätze zu nennen, welche in geringer Menge ebenfalls in dem erfindungsgemäßen Klarspülern enthalten sein können.

In der folgenden Tabelle 1 ist die Zusammensetzung handelsüblicher, phosphathaltiger Klarspüler sowie die Zusammensetzung mehrerer erfindungsgemäßer Klarspüler angegeben.

Die einzelnen Klarspülsteine haben ein Gewicht von 45 - 48g und enthalten zusätzlich zu den in der Tabelle angegebenen Stoffen noch Spuren eines Farbstoffs (YellowDye) sowie 1 % Zitronenparfüm. Leistung und Abbaugeschwindigkeit entsprechen den Mittelwerten gemäß den Versuchen in Tabelle 2 und 3.

Tabelle 2 enthält die Trocknungsleistung der untersuchten Klarspüler gem. Tab. 1 in einer Geschirrspülmaschine gegenüber Porzellan, Glas oder Besteck.

Verwendet wurde eine Geschirrspülmaschine der Fa. Bosch (S 710) und 40 g eines Standardspülmittels (S 44) bei einer Spültemperatur von 65 °C und einer Wasserhärte von 18 Deutschen Härtegraden.

Das Geschirr wurde nach der Hackfleischmethode verunreinigt. Die Auswertung erfolgte visuell, wobei 50 Porzellanteile, 10 Glasteile und 40 Besteckteile pro Versuch beurteilt wurden. Die Bewertung erfolgte nach folgendem Schema:

2 = ohne Tropfen

1 = 1 - 2 Tropfen oder 1 Tropfenlaufspur

0 = mehr als 2 Tropfen

zusätzlich wurde ausgewertet, ob die Teile einen Belag aufweisen und die prozentuale Trocknung bestimmt.

Tabelle 3 zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Festkörper in den Spülgängen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit wurde in 10 aufeinanderfolgenden Spülcyclen in einer Kenmore-Maschine der Fa. Sears, USA bestimmt. Das Normal-Waschprogramm wurde verwendet und 60 g S 44 Reiniger pro Waschgang zugegeben. Die Wasserhärte betrug 18 ° D. H. Die in der Tabelle angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus 3 bzw. 5 Spülsteinen dar. Die Steine wurden im oberen Spülkorb angeordnet und ihre Position nach jedem Spülgang gewechselt.

Ansprüche

- 1.) Klarspüler für Geschirrspülmaschinen in Form eines in Wasser langsam löslichen Festblocks welcher
- 5 - 40 vorzugsweise 10 - 20 Gew.% Tenside und 3 - 50 Gew.% vorzugsweise 20 - 40 Gew.% Builder sowie vorzugsweise 3,0 bis 7,0 Gew.% geeignete Trägerstoffe und gegebenenfalls
- bis zu 10 % Farb- und/oder Duftstoffe und/oder eine Chlor-abgebende Substanz,
- enthält **dadurch gekennzeichnet**, daß als Builder eine Phosphatfreie Mischung verwendet wird, welche
- 30 - 80 Gew.% eines Natriumaluminiumsilikats vom Typ Zeolith A, und
- 20 - 50 % eines Polymaleinats mit einem Molekulargewicht von 800 - 10.000 sowie
- 0 - 50 % eines biologisch abbaubaren Builders enthält.
- 2.) Klarspüler gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Trägerstoffe 5 - 50, vorzugsweise 15 - 35 Gew.% Polyethylenglykol, 3 - 40, vorzugsweise 15 - 30 Gew. % Stearinsäureethanolamid und/oder 2 - 20, vorzugsweise 5 - 15 Gew. % Stearinfettsäureamid enthalten sind.
- 3.) Klarspüler gemäß einem der Ansprüche 1 - 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tensid ein nichtionisches Tensid, insbesondere ein Fettalkoholalkoxylat verwendet wird.
- 4.) Verfahren zur Herstellung von Klarspüler gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerstoffe und Tenside bei Temperaturen bis 60 ° C miteinander geschmolzen und vermischt werden, wonach die Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls sonstige Bestandteile eingerührt werden, die Mischung in Formen gegossen und erstarrt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

Tabelle 1

Rezepturen von Klarspülsteinen	Vergleich										erfindungsgemäß			
	(1)%	(7)%	(8)%	(11)%	(12)%	(13)%	(14)%	(17)%	(18)%	(19)%	(20)%			
Tensid (Fettalkohol- alkoxylat z. B. Plurafac RA 30)	10	13	13	13	13	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Tripolyphosphat	32,2	35		32	15,6	15,8	30,9	10,9		20,9	20,9	20,9	20,9	20,9
Na-Sulfat					16	15		20		30,9	20,	20	20	20
Na-Al-Silikat														
Polymaleinat (Sokalan PM 10)				5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Polyethylenglycol	27	19,4	19,4	19,4	19,4	20	20	20	20	20	20	20	20	10
PE-053	3,0	2,4	2,4											
Stearin-Fett-Amid	7,0	5,5	5,5	5,5	5,5									
Stear.-Monoeth. amid	20,7	24,3	24,3	24,3	24,3	25	25	25	25	25	15	25	25	25
Monoethanolamin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1								
Leistung	67,9/5	22,0/9	89,0/3	78,9/4	76,9/4	87,2/3	77,5/3	67,7/3	93,7/3	93,7/5	93,5/4	50,8/3	50,8/3	50,8/3
Abbau	48,1	61,0	22,5	24,0	27,9	39,0	23,1	20,3	33,2	85,6	21,2	21,2	21,2	21,2
Belag	+	+/-	+/-	-	-	+/-	-	+/-	-	+/-	-	+/-	-	-
Erläuterung	+ = Belag	+/- = schwacher Belag	+/- = schwacher Belag	- = kein Belag	- = kein Belag	+/- = kein Belag	- = kein Belag	+/- = kein Belag	- = kein Belag	+/- = kein Belag	- = kein Belag	+/- = kein Belag	- = kein Belag	- = kein Belag

Klarspüstein aus Rezeptur 8:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe	Trock-	tel-	mer-			
teile	teile	teile		nung	vert	kun-			
						gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	83,0		kaum			
0 0 50	6 2 2	7 6 27	8 79	83,0		kaum			
0 2 48	4 2 4	2 2 36	6 88	91,0	89,0	Be-			
0 3 47	3 2 5	1 1 38	6 90	93,0		lag			

Klarspüstein aus Rezeptur 13:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe	Trock-	tel-	mer-			
teile	teile	teile		nung	vert	kun-			
						gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	79,5		kaum			
7 2 41	10 0 0	1 5 34	7 75	79,5		kaum			
0 3 47	7 0 3	2 4 34	7 84	87,5	87,2	Be-			
0 3 47	0 1 9	0 5 35	9 91	95,5		lag			

Klarspüstein aus Rezeptur 14:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe	Trock-	tel-	mer-			
teile	teile	teile		nung	vert	kun-			
						gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	73,0		kein			
3 4 43	8 1 1	9 9 22	14 66	73,0		kein			
0 2 48	9 0 2	4 5 31	7 81	84,5	77,5	Be-			
4 8 38	7 0 3	5 10 25	18 66	75,0		lag			

Tabelle 2

Klarspülstein aus Rezeptur 17:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe		tel-	mer-			
teile	teile	teile			vert	kun-			
				Trock-	nung	gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2					
3 11 36	9 1 0	20 6 14	18 50	59,0		Kaum			
0 6 44	7 2 1	8 10 22	18 67	76,0	67,7	Be-			
1 6 43	9 0 1	14 10 16	16 60	68,0		lag			

Klarspülstein aus Rezeptur 19:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe		tel-	mer-			
teile	teile	teile			vert	kun-			
				Trock-	nung	gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2					
0 2 48	0 2 8	0 5 35	9 91	96,5		Kaum			
0 1 49	3 2 5	0 4 36	7 90	93,5	93,5	Be-			
0 1 49	1 2 7	0 5 35	8 91	95,0		lag			
0 1 49	3 2 5	3 7 30	10 84	89,0					

Klarspülstein aus Rezeptur 18:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe		tel-	mer-			
teile	teile	teile			vert	kun-			
				Trock-	nung	gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2					
0 5 45	6 2 2	2 10 28	17 75	83,5		kein!			
0 1 49	2 2 6	0 0 40	3 95	96,5		Be-			
0 1 49	1 1 8	0 2 38	4 95	97,0	93,7	lag			
0 1 49	2 1 7	0 1 39	3 95	96,5					
0 1 49	0 2 8	0 7 33	10 90	95,0					

Klarspülstein aus Rezeptur 20:									
50	10	40	100	%	Mit-	Be-			
Porzellan-	Glas-	Besteck-	Summe		tel-	mer-			
teile	teile	teile			vert	kun-			
				Trock-	nung	gen			
0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2	0 1 2					
16 11 23	10 0 0	18 10 12	21 35	45,5		Kaum			
8 12 30	9 1 0	23 7 10	20 40	50,0	50,8	Be-			
5 14 31	9 1 0	14 15 11	30 42	57,0		lag			

Tabelle 3 Abbau von Klarspülsteinen

Rez.	Anzahl der Spülgänge										Abnahme In %	
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10*		
	Abnahme	0,40	1,76	4,94	5,93	4,68	5,62	2,45	2,68	2,48	2,45	
	gesamt		2,16	7,10	13,03	17,71	23,33	25,78	28,41	30,89	33,34	67,2
	Rest %	99,2	95,6	85,7	73,8	64,3	53,0	48,1	42,8	37,8	32,8	
	Abnahme	0,66	0,96	2,27	6,65	2,79	3,07	1,13	3,08	3,25	1,63	
1	gesamt		1,62	3,89	10,45	13,24	16,31	17,44	20,52	23,77	25,40	48,1
	Rest %	98,8	96,9	92,6	80,2	74,9	69,1	67,0	61,2	55,0	51,9	
	Abnahme	0,30	1,28	2,82	5,28	4,07	5,14	2,81	3,90	3,69	4,02	
7	gesamt		1,58	4,40	9,68	13,75	18,89	21,70	25,60	29,29	33,31	61,0
	Rest %	99,5	97,1	91,9	82,3	74,8	65,4	60,2	53,1	48,2	39,0	
	Abnahme	0,03	0,83	0,13	0,49	1,25	2,07	0,94	1,17	1,36	2,59	
8	gesamt		0,86	0,99	1,48	2,73	4,80	5,74	6,91	8,27	10,86	22,5
	Rest %	99,9	98,2	97,9	96,9	94,3	90,1	88,1	85,7	82,9	77,5	
	Abnahme	0,75	0,60	1,15	1,28	2,35	1,27	0,99	1,83	2,06	2,35	
11	gesamt		1,35	2,50	3,78	6,13	7,40	8,39	10,22	12,28	14,63	24,0
	Rest %	98,8	97,8	95,9	93,8	89,9	87,8	86,2	83,2	79,8	76,0	
	Abnahme	0,21	0,48	1,37	0,63	1,83	1,61	1,53	2,44	2,21	2,79	
12	gesamt		0,69	2,06	2,69	4,52	6,13	7,66	10,10	12,31	15,10	27,9
	Rest %	99,6	98,7	96,2	95,0	91,7	88,7	85,9	81,4	77,3	72,1	
	Abnahme	0,84	0,68	0,84	1,58	1,61	1,93	2,43	3,30	3,42	3,64	
13	gesamt		1,52	2,36	3,94	5,55	7,48	9,91	13,21	16,68	20,27	39,0
	Rest %	98,4	97,1	95,5	92,4	89,3	85,6	80,9	74,6	68,0	61,0	
	Abnahme	0,78	0,86	0,65	1,93	1,77	0,80	1,63	1,87	0,49	2,23	
14	gesamt		1,64	2,29	4,22	5,99	6,79	8,42	10,29	10,78	13,01	23,1
	Rest %	98,6	97,1	95,9	92,5	89,4	88,0	85,1	81,7	80,9	76,9	
	Abnahme	0,41	0,88	0,25	0,78	0,83	0,44	0,31	0,99	0,84	4,92	
17	gesamt		1,29	1,54	2,32	3,15	3,59	3,90	4,89	5,73	10,65	20,3
	Rest %	99,2	97,5	97,1	95,6	94,0	93,2	92,6	90,7	89,1	79,7	
	Abnahme	0,12	0,77	0,34	0,86	0,97	0,66	0,47	4,43	2,31	3,87	
18	gesamt		0,89	1,23	2,09	3,06	3,72	4,19	8,62	10,93	14,80	33,2
	Rest %	99,7	98,0	97,2	95,3	93,1	91,7	90,6	80,7	75,5	66,8	
	Abnahme	1,10	3,10	4,55	3,54	4,70	5,65	6,45	8,33	4,65	3,85	
19	gesamt		4,20	8,75	12,29	16,99	22,64	29,09	37,33	41,98	45,93	85,6
	Rest %	97,9	92,2	83,7	77,1	68,3	57,8	45,8	30,4	21,7	14,4	
	Abnahme	0,42	0,31	0,39	0,34	1,13	1,06	1,40	2,25	1,16	1,72	
20	gesamt		0,73	1,12	1,46	2,59	3,65	5,05	7,30	8,46	10,18	21,2
	Rest %	99,1	98,5	97,7	97,0	94,6	92,4	89,5	84,8	82,4	78,8	