



(11) **EP 1 409 623 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.09.2008 Patentblatt 2008/36

(51) Int Cl.:
C11D 1/66 ^(2006.01) **C11D 17/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02764687.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/007822

(22) Anmeldetag: **13.07.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/010262 (06.02.2003 Gazette 2003/06)

(54) **MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT NIEDERVISKOSEN TENSIDEN**

DISHWASHER MACHINE DETERGENTS WITH LOW VISCOS SURFACTANTS

DETERGENTS POUR LAVE-VAISSELLE COMPORTANT DES TENSIOACTIFS FAIBLEMENT VISQUEUX

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

- **BAYERSDÖRFER, Rolf**
40589 Düsseldorf (DE)
- **WICK, Wolfgang**
41542 Dormagen (DE)
- **MÜLLER, Sven**
47269 Duisburg (DE)
- **SCHMIEDEL, Peter**
40599 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **24.07.2001 DE 10136001**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.2004 Patentblatt 2004/17

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 724 013 EP-A- 1 050 576
WO-A-00/50552 DE-A- 2 059 403
US-A- 3 504 041 US-A- 4 836 951

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

(72) Erfinder:

- **KESSLER, Arnd**
51375 Leverkusen (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197933**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A25, AN 1979-60457B XP002219264 & JP 54
083912 A (LION FAT & OIL CO LTD), 4. Juli 1979
(1979-07-04)

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).

EP 1 409 623 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel und Methoden zur Anwendung dieser Mittel. Im Speziellen betrifft die Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, welche nichtionische Tenside enthalten, die in wäßriger Lösung besonders niedrige Viskositäten aufweisen.

[0002] Maschinelles Geschirrspülen in Haushaltsgeschirrspülmaschinen ist ein Prozeß, der sich vom Wäschewaschen in Haushaltswaschmaschinen grundlegend unterscheidet. Während in einer Waschmaschine das zu reinigende Gut permanent in der Flotte bewegt und auf diese Weise die Reinigung mechanisch unterstützt wird, wird in einer Geschirrspülmaschine die Spolflotte durch ein Sprühsystem auf die zu reinigenden Oberflächen aufgetragen. Dort muß die Reinigungsflotte selbsttätig auch hartnäckigen Verschmutzungen entgegenwirken, ohne daß eine Unterstützung durch mechanische Einflüsse eintritt. Das Leistungsniveau von maschinellen Geschirrspülmitteln muß deshalb ungleich höher sein als das herkömmlicher Textilwaschmittel.

[0003] Zusätzlich geht der Trend beim maschinellen Geschirrspülen aus ökologischen Gründen zu immer niedrigeren Temperaturen, immer kürzeren Spülzyklen und einer reduzierten Dosierung von Reinigungsmitteln, wobei in einigen Ländern auch Restriktionen bezüglich des Einsatzes bestimmter Inhaltsstoffe (beispielsweise Phosphate) zu beachten sind.

[0004] Die Leistungsanforderungen an moderne maschinelle Geschirrspülmittel steigen unter den oben genannten Rahmenbedingungen stetig an. Im Zuge dieser erhöhten Leistungsanforderungen besteht ein ständiger Bedarf nach leistungsgesteigerten maschinellen Geschirrspülmitteln, die in niedriger Dosierung auch bei niedrigen Temperaturen und kurzen Spülzeiten hohe Reinigungsleistungen erzielen.

[0005] Eine Grundlage für die stetige Weiterentwicklung und Leistungssteigerung bekannter Wasch- und Reinigungsmittel ist die stetige Fortentwicklung wasch- und reinigungsaktiver Substanzen. So offenbart die deutsche Offenlegungsschrift 2 059 403 (Economics Laboratories) Talgfattalkohol-Ethylenoxidkondensate als tensidische Bestandteile maschineller Geschirrspülmittel.

[0006] Gegenstand der US 3 504 041 (Wyandotte Chemicals Corporation) sind nichtionische Tenside, aus der Gruppe der Alkoholalkoxylate, die neben einem linearen Alkylrest weiterhin statistisch verteilte Ethylenoxid- und Propylenoxid-einheiten umfassen.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, die den erhöhten Leistungsanforderungen gerecht werden. Die bereitzustellenden Mittel sollten dabei insbesondere an fettigen Verschmutzungen herkömmlichen Mitteln auch bei im Vergleich geringerer Dosierung überlegen sein. Zusätzlich sollten die Mittel sowohl als herkömmliche maschinelle Geschirrspülmittel ("Reiniger") in Pulver- oder Granulatform bzw. als Tablette oder gießbare Angebotsform bereitgestellt werden können, als auch als Kombinationsprodukt ("2in1"-Produkte, die Reiniger und Klarspüler in sich vereinen sowie "3in1"-Produkte, welche Reiniger, Klarspüler und Salzersatz in sich vereinen).

[0008] Es wurde nun gefunden, daß sich maschinelle Geschirrspülmittel, die dem vorstehend genannten Anforderungsprofil genügen, bereitstellen lassen, wenn sie Gerüststoffe und bestimmte nichtionische Tenside sowie optional weitere Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Tensid(e) sowie optional weitere Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthalten, die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 450 mPas aufweisen.

[0010] Die geringere Viskosität des Tensids bei hohen Konzentrationen bewirkt eine deutlich verbesserte Löslichkeit der Gesamtformulierung. Ohne an eine feste Theorie gebunden zu sein, ist es verstandlich, daß die Auflösung eines Granulatkorns oder einer Tablette bzw. eines Tropfens einer flüssigen Formulierung, die jeweils hohe Tensidmengen enthalten, dann schneller geht, wenn das Tensid keine Gelphasen durchläuft bzw. wenn auch hochkonzentrierte Tensidlösungen (die im ersten Moment bei Zutritt von Wasser gebildet werden) so niedrigviskos sind, daß die weitere Verdünnung zügig und problemlos vonstatten geht.

[0011] Zusätzlich wird durch die geringe Viskosität der erfindungsgemäß eingesetzten Tenside in hochkonzentrierten Lösungen die Energieeffizienz bei der Herstellung weiter verbessert. So sind beispielsweise zur Belegung der Tensidlösungen geringere Pumpleistungen und zur Granulation mit der Tensidlösung geringere Rührleistungen der Mischwerkzeuge erforderlich, um eine gleich gute Verteilung der Tenside zu erreichen.

[0012] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel ist ihre im Vergleich zu Mitteln mit herkömmlichen Tensiden bessere Lagerstabilität. Trotz der niedrigen Viskosität der Tenside neigen die Formulierung auch bei Lagerung unter hoher Luftfeuchtigkeit und/oder Temperatur nicht zum Ausbluten oder Verklumpen.

[0013] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist das Tensid in einer hochkonzentrierten wäßrigen Lösung eine noch geringere Viskosität auf. Hier sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen das/die nichtionische(n) Tensid(e) in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 400 mPas, vorzugsweise von weniger als 300 mPas, besonders bevorzugt von weniger

als 250 mPas und insbesondere von weniger als 200 mPas aufweisen.

[0014] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e), das/die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 150 mPas aufweist/aufweisen. Beispielfhaft können hier Werte von unter 145 mPas, unter 140 mPas, unter 135 mPas, unter 130 mPas, unter 125 mPas, unter 120 mPas, unter 115 mPas, unter 110 mPas, unter 105 mPas oder sogar unter 100 mPas bei den genannten Bedingungen (80 Gew.-%-ige Lösung in destilliertem Wasser, Brookfield-Viskosimeter, Spindel 31, 30 Umdrehungen pro Minute, 20°C) genannt werden.

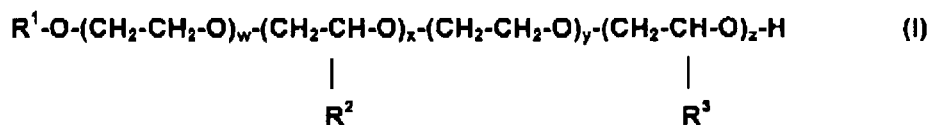
[0015] Besonders bevorzugt ist es, wenn noch höher konzentrierte Lösungen der eingesetzten Niotenside niedrige bzw. noch niedrigere Viskositäten aufweisen. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel besonders bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die nichtionische(n) Tensid(e) in 90 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 250 mPas, vorzugsweise von weniger als 200 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 150 mPas und insbesondere von weniger als 100 mPas aufweisen.

[0016] Unabhängig von der Viskosität der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Tenside in wäßrigen Lösungen kann es für bestimmte Formulierungen von Vorteil sein, wenn die Tenside bei Raumtemperatur flüssig sind. Dies hat neben der leichteren Verarbeitbarkeit bei pulver- oder granulatförmigen Mitteln den zusätzlichen Vorteil, daß die Tenside bei der Verarbeitung nicht aufgeschmolzen werden müssen, wodurch sich die Herstellkosten weiter senken lassen.

[0017] Nichtionische Tenside, die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 450 mPas aufweisen, können molekular unterschiedlich aufgebaut sein. Je nach Art und Länge des hydrophoben und des hydrophilen Restes im Molekül können die Eigenschaften der Tenside so gesteuert werden, daß wünschgemäße Eigenschaften vorliegen.

[0018] Die nichtionischen Tenside mit den vorstehend beschriebenen Eigenschaften werden in den erfindungsgemäßen Mittelr in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten das/die nichtionische(n) Tensid(e) n Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0019] Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel I enthalten



[0020] in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0021] Die Niotenside der Formel 1 lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethlyne- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel 1 kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R¹ in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0022] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R¹ bzw R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0023] Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wäßriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0024] Propylenoxidentheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wäßriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0025] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade 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. In der nachstehenden Tabelle sind besonders bevorzugt in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene nichtionische Tenside bezüglich des Restes R¹, der Reste R² und R³ sowie der Indizes w, x, y und z charakterisiert. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten ein oder mehrere Tenside aus der nachstehenden Tabelle oder Gemische aus diesen.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	w	x	y	z
1	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	1
2	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	1
3	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	1
4	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	1
5	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	2
6	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	1
7	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	1
8	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	1
9	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	3
10	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	1
11	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	1
12	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	1
13	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	4
14	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	1
15	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	2
16	CH ₈ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	2
17	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	1
18	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	1
19	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	2
20	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	1
21	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	3
22	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	3
23	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	1
24	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	1
25	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	3
26	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	1
27	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	4
28	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	4
29	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	1
30	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	1
31	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	4

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
32	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	3
33	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	2
34	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	1
35	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	1
36	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	3
37	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	2
38	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	3
39	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	1
40	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	1
41	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	2
42	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	1
43	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	1
44	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	4
45	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	2
46	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	1
47	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	1
48	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	4
49	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	2
50	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	4
51	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	1
52	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	1
53	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	2
54	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	1
55	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	1
56	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	3
57	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	4
58	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	1
59	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	1
60	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	3
61	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	4
62	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	3
63	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	1
64	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	1
65	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	4
66	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	1
67	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	1
68	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	2
69	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	2

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
70	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	2
71	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	2	1
72	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	3
73	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	3
74	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	3
75	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	3	1
76	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	4
77	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	4
78	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	4
79	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	4	1
80	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	3
81	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	1
82	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	3
83	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	1
84	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	2
85	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	2
86	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	3
87	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	2
88	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	2
89	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	1
90	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	2
91	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	2
92	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	4
93	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	1
94	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	4
95	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	1
96	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	2
97	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	2
98	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	4
99	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	2
100	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	2
101	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	1
102	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	2
103	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	2
104	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	3
105	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	4
106	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	3
107	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	4

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
108	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	2
109	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	2
110	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	3
111	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	2
112	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	2
113	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	4
114	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	2
115	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	2
116	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	2
117	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	1
118	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	2
119	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	1
120	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	3
121	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	3
122	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	2
123	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	3
124	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	3
125	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	1
126	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	3
127	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	3
128	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	4
129	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	4	1
130	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	4
131	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	3	1
132	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	3
133	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	3
134	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	4
135	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	3
136	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	3
137	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	3	1
138	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	3
139	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	3
140	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	4	2
141	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	4
142	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	3	2
143	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	4
144	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	3
145	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	3

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
146	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	3	2
147	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	3
148	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	3
149	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	4
150	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	3
151	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	3
152	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	2
153	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	2	1
154	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	2
155	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	4	1
156	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	4
157	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	4
158	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	2
159	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	4
160	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	4
161	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	1
162	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	4
163	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	4
164	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	3
165	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	3	1
166	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	3
167	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	4	1
168	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	4
169	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	4
170	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	3
171	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	4
172	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	4
173	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	4	1
174	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	4
175	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	4
176	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	3	2
177	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	2	3
178	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	4	2
179	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	4	3
180	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	4
181	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	4
182	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	4	2
183	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	4

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
184	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	4
185	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	3
186	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	4
187	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	4
188	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	4
189	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	3
190	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	4
191	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	2
192	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	3
193	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	2
194	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	4
195	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	3
196	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	4
197	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	1
198	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	3
199	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	1
200	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	4
201	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	2
202	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	4
203	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	1
204	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	2
205	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	1
206	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	3
207	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	2
208	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	3
209	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	1
210	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	2
211	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	1
212	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	2
213	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	3
214	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	3
215	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	2
216	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	2
217	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	3
218	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	2
219	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	4
220	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	4
221	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	2	2

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
222	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	4	2
223	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	4
224	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	4	3
225	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	3	4
226	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	4	4
227	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	3	3
228	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	4	3
229	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	3	4
230	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	1
231	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	1
232	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	1
233	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	1
234	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	2
235	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	1
236	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	1
237	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	1
238	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	3
239	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	1
240	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	1
241	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	1
242	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	1	4
243	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	1
244	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	2
245	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	2
246	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	1
247	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	1
248	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	2
249	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	1
250	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	3
251	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	3
252	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	1
253	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	1
254	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	3
255	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	1
256	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	4
257	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	4
258	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	1
259	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	1

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
260	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	4
261	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	3
262	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	2
263	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	1
264	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	1
265	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	3
266	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	2
267	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	3
268	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	1
269	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	1
270	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	2
271	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	1
272	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	1
273	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	2	4
274	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	2
275	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	1
276	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	1
277	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	1	4
278	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	2
279	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	1	4
280	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	1
281	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	1
282	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	2
283	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	1
284	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	1
285	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	4	3
286	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	1	3	4
287	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	1
288	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	1
289	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	1	3
290	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	1	4
291	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	1	3
292	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	1
293	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	1
294	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	4
295	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	1
296	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	1
297	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	2

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
298	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	2
299	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	2
300	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	2	1
301	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	3
302	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	3
303	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	3
304	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	3	1
305	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	4
306	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	4
307	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	4
308	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	4	1
309	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	3
310	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	1
311	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	3
312	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	1
313	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	2
314	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	2
315	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	3
316	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	2
317	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	2
318	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	1
319	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	2
320	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	2
321	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	4
322	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	1
323	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	4
324	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	1
325	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	2
326	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	2
327	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	4
328	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	2
329	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	2
330	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	1
331	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	2
332	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	2
333	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	3
334	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	4
335	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	3

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
336	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	4
337	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	2
338	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	2
339	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	3
340	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	2
341	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	2
342	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	4
343	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	2
344	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	2
345	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	2
346	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	1
347	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	2
348	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	1
349	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	3
350	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	3
351	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	2
352	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	3
353	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	3
354	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	1
355	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	3
356	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	3
357	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	4
358	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	4	1
359	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	4
360	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	3	1
361	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	3
362	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	3
363	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	4
364	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	3
365	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	3
366	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	3	1
367	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	3
368	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	3
369	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	4	2
370	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	4
371	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	3	2
372	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	4
373	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	3

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
374	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	3
375	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	3	2
376	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	3
377	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	3
378	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	4
379	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	3
380	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	3
381	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	2
382	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	2	1
383	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	2
384	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	4	1
385	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	4
386	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	4
387	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	2
388	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	4
389	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	4
390	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	1
391	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	4
392	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	4
393	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	3
394	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	3	1
395	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	3
396	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	4	1
397	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	4
398	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	4
399	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	3
400	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	4
401	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	4
402	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	4	1
403	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	4
404	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	4
405	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	3	2
406	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	2	3
407	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	4	2
408	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	4	3
409	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	4
410	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	4
411	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	4	2

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
412	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	4
413	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	4
414	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	3
415	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	4
416	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	4
417	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	4
418	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	3
419	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	4
420	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	4	2
421	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	3
422	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	3	2
423	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	4
424	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	3
425	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	4
426	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	4	1
427	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	3
428	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	3	1
429	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	4
430	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	2
431	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	4
432	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	4	1
433	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	2
434	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	2	1
435	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	2	3
436	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	3	2
437	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	1	3
438	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	3	1
439	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	2
440	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	2	1
441	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	3	2
442	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	3
443	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	3
444	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	2	2
445	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	3	2
446	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	3
447	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	4	2
448	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	4
449	CH ₃ -(CH ₂) ₉ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	4

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
450	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	4	2	2
451	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	2	4	2
452	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	2	2	4
453	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	4	4	3
454	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	4	3	4
455	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	3	4	4
456	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	4	3	3
457	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	3	4	3
458	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	3	3	4
459	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	1	1
460	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	1	1
461	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	1	1
462	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	2	1
463	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	1	2
464	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	1	1
465	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	3	1	1
466	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	3	1
467	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	1	3
468	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	1	1	1
469	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	4	1	1
470	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	4	1
471	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	1	4
472	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	2	1
473	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	1	2
474	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	2	2
475	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	1	1
476	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	2	1
477	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	1	2
478	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	3	3	1
479	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	3	1	3
480	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	3	3
481	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	3	1	1
482	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	3	1
483	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	1	3
484	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	4	4	1
485	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	4	1	4
486	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	1	4	4
487	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	4	1	1

(fortgesetzt)

17

(fortgesetzt)

18

(fortgesetzt)

19

(fortgesetzt)

20

(fortgesetzt)

21

(fortgesetzt)

22

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
716	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	1	1
717	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	4	1
718	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	4
719	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	3
720	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	2
721	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	3	1
722	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	2	1
723	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	3
724	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	2
725	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	3
726	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	3	1
727	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	1	1
728	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	2
729	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	2	1
730	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	1	1
731	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	4
732	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	2
733	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	4	1
734	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	2	1
735	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	4
736	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	1	2
737	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	4
738	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	4	1
739	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	1	1
740	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	2
741	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	2	1
742	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	1	1
743	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	3
744	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	4
745	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}$	CH_3-	CH_3-	1	4	3	1
746	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	4	1
747	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	1	3
748	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	4
749	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	3
750	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	3	1
751	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	1	1
752	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	4
753	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	4	1

(fortgesetzt)

24

(fortgesetzt)

25

(fortgesetzt)

26

(fortgesetzt)

27

(fortgesetzt)

28

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
944	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	4
945	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	1	1
946	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	4	1
947	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	4
948	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	3
949	$\text{CH}_3-\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	2
950	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	3	1
951	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	2	1
952	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	3
953	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	2
954	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	3
955	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	3	1
956	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	1	1
957	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	2
958	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	2	1
959	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	1	1
960	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	4
961	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	2
962	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	4	1
963	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	2	1
964	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	4
965	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	1	2
966	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	4
967	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	4	1
968	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	1	1
969	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	2
970	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	2	1
971	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	1	1
972	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	3
973	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	4
974	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	3	1
975	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	4	1
976	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	1	3
977	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	4
978	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	3
979	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	3	1
980	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	1	1
981	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	4

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
982	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	4	1
983	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	4	1	1
984	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	2	2
985	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	2	2
986	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	1	2
987	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	2	1
988	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	3	3	3
989	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	3	3
990	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	3	1	3
991	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	3	3	1
992	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	4	4	4
993	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	1	4	4
994	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	4	1	4
995	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	4	4	1
996	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	1	3
997	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	3	1
998	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	2	3
999	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	3	2	1
1000	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	3	2
1001	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	3	1	2
1002	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	2	3
1003	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	3	2
1004	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	3	2	2
1005	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	2	2	1
1006	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	2	1	2
1007	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	3	1	2	2
1008	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	1	4
1009	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	2	4	1
1010	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	2	4
1011	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	4	2	1
1012	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	1	4	2
1013	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	2	4	1	2
1014	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	2	4
1015	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	2	4	2
1016	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	1	4	2	2
1017	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	2	2	1
1018	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	2	1	2
1019	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{CH}_3\text{-}$	4	1	2	2

(fortgesetzt)

31

(fortgesetzt)

55

(fortgesetzt)

33

(fortgesetzt)

34

(fortgesetzt)

35

(fortgesetzt)

36

(fortgesetzt)

37

(fortgesetzt)

38

(fortgesetzt)

39

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
1362	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	2	3
1363	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	4	2
1364	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	2	4
1365	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	2	2	4	4
1366	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	2	2
1367	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	4	2
1368	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	2	4
1369	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	4	3
1370	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	3	4
1371	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	3	3	4	4
1372	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	3	3
1373	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	4	3
1374	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	3	4
1375	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	1	1
1376	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	1
1377	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	1
1378	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	1
1379	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	1	2
1380	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	1
1381	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	1
1382	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	1
1383	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	1	3
1384	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	1	1
1385	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	1	1
1386	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	4	1
1387	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	1	4
1388	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	2	1
1389	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	1	2
1390	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	2	2
1391	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	2	1	1
1392	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	2	1
1393	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	1	2
1394	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	3	1
1395	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	1	3
1396	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	1	3	3
1397	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	3	1	1
1398	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	3	1
1399	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	1	3

(fortgesetzt)

41

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
1438	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	3	1	1
1439	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	1	4
1440	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	4	1
1441	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	4	1	1
1442	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	2
1443	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	2
1444	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	2
1445	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	2	1
1446	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	3	3
1447	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	3	3
1448	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	1	3
1449	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	3	3	1
1450	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	4	4
1451	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	1	4	4
1452	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	1	4
1453	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	4	4	1
1454	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	3
1455	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	-CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	3	1
1456	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	3
1457	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	2	1
1458	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	3	2
1459	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	3	1	2
1460	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	3
1461	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	3	2
1462	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	3	2	2
1463	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	2	1
1464	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	2	1	2
1465	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	3	1	2	2
1466	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	1	4
1467	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	2	4	1
1468	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	2	4
1469	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	2	1
1470	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	1	4	2
1471	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	2	4	1	2
1472	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	2	4
1473	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	2	4	2
1474	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	1	4	2	2
1475	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -	CH ₃ -	CH ₃ -	4	2	2	1

(fortgesetzt)

43

(fortgesetzt)

44

EP 1 409 623 B1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
1552	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	4	2
1553	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	4	3
1554	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	2	4
1555	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	3	4
1556	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	4	2
1557	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	2	4
1558	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	4	4
1559	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	4	3
1560	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	3	4
1561	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	4	4
1562	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	3	4
1563	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	2	4	3
1564	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	2	4
1565	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	3	4	2
1566	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	2	3
1567	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	1	4	3	2
1568	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	3	4
1569	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	1	4	3
1570	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	1	4
1571	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	4	1
1572	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	1	3
1573	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	3	1
1574	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	2	4
1575	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	1	4	2
1576	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	1	4
1577	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	4	1
1578	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	1	2
1579	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	2	1
1580	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	2	3
1581	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	1	3	2
1582	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	1	3
1583	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	3	1
1584	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	1	2
1585	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	2	1
1586	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	3	2
1587	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	3	2	3
1588	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	2	3	3
1589	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	3	2	2

(fortgesetzt)

Nr.	R^1	R^2	R^3	w	x	y	z
1590	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	3	2
1591	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	2	2	3
1592	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	4	2
1593	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	4	2	4
1594	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	2	2	4	4
1595	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	2	2
1596	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	4	2
1597	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	2	2	4
1598	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	4	3
1599	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	4	3	4
1600	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	3	3	4	4
1601	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	4	3	3
1602	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	4	3
1603	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-$	CH_3-	CH_3-	4	3	3	4

[0026] Zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotensiden mit niedriger Viskosität können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Tenside aus den Gruppen der nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside enthalten. Als zusätzliche nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0027] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{G})_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0028] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

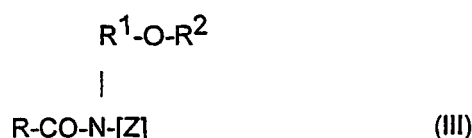
[0029] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0030] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0031] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0032] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0033] Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

[0034] Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0035] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0037] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

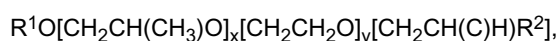
[0038] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0039] Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.% und insbesondere bis zu 15 Gew.% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereneinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.% und insbesondere mehr als 70 Gew.% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.%, bevorzugt bis zu 20 Gew.% und insbesondere bis zu 15 Gew.% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0040] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0041] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0042] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Klarspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



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 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

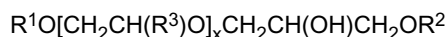
[0043] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



[0044] 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 obenstehenden Formel 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.

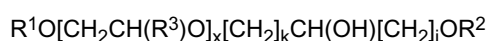
[0045] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) 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.

[0046] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



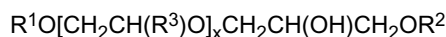
vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0047] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, 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, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0048] In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0049] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0050] Weitere geeignete Anionenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0051] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.

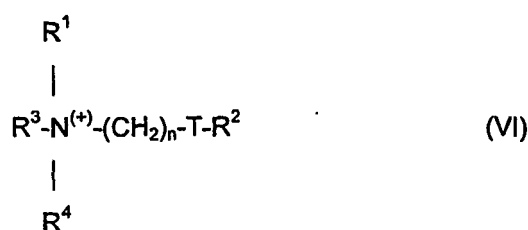
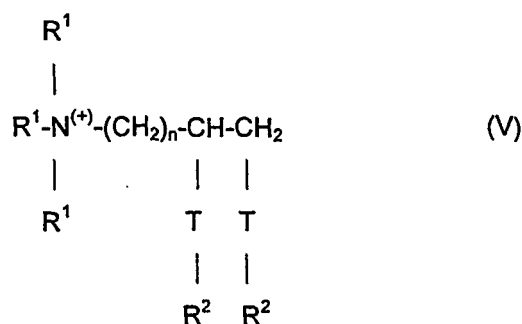
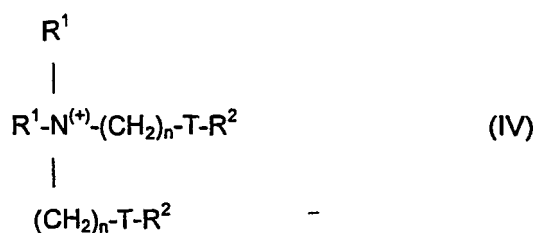
[0052] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.%, eingesetzt.

[0053] Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0054] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0055] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0056] Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln IV, V oder VI enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0057] Als weiteren Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Mittel einen oder mehrere Gerüststoff(e). Gerüststoffe werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt. Übliche Builder sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Natrium- und Kaliumsilikate. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Alkalidisilikate eingesetzt. Generell sind bei den Alkalimetallsalzen die Kaliumsalze den Natriumsalzen vorzuziehen, da sie oftmals eine höhere Wasserlöslichkeit besitzen. Bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat, Kaliumcarbonat und die Kaliwassergläser.

[0058] Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als Gerüststoffe Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

[0059] 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 und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer, es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht

wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

[0060] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0061] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kalium- phosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. -

[0062] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt

[0063] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0064] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

[0065] Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt

[0066] Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0067] Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

[0068] Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

[0069] Die erfindungsgemäßen Mittel können den bzw. die Gerüststoffe je nach Anwendungszweck in unterschiedlichen Mengen enthalten. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die den/die Gerüststoff(e) in Mengen von 5 bis 90 Gew.%, vorzugsweise von 7,5 bis 85 Gew.% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0070] Neben den Gerüststoffen sind insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb-

und Duftstoffe usw. bevorzugte Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln. Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

[0071] Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0072] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0073] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von ChelatKomplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

[0074] Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0075] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

[0076] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit

bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,

d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triamin-penta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),

e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie

f) Cyclodextrine.

[0077] Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

[0078] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

[0079] Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0080] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form 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. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0081] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0082] Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter 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.

[0083] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0084] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0085] Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0086] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren 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.

[0087] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0088] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0089] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0090] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0091] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0092] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0093] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0094] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0095] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0096] Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0097] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. 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. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthatoimi-

noperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0098] Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

[0099] Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich Bleichmittel in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0100] Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der Klarspülerpartikel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetyl-methylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

[0101] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0102] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. 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.

[0103] Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.%, insbesondere 0,1 Gew.% bis 8 Gew.%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0104] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats 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 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0105] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verschmutzungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und

Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch. wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen.

[0106] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Holsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

[0107] Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich Enzym(e) in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0108] Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0109] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0110] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0111] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0112] An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glasklares und fleckenloses

Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind. Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem Geschirr zu verhindern.

[0113] Die erfindungsgemäßen Mittel können als "normale" Reiniger formuliert werden, welche zusammen mit handelsüblichen Ergänzungsmitteln (Klarspüler, Regeneriersalz) eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil kann aber mit den erfindungsgemäßen Produkten auf die zusätzliche Dosierung von Klarspülmitteln verzichtet werden, da die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Tenside mit niedriger Viskosität hervorragende Ablaufeigenschaften der Spülflotte bedingen und Beläge auf dem Geschirr im Vergleich zu herkömmlichen Tensiden deutlich verringern. Diese sogenannten "2in1"-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab.

[0114] Selbst beim Einsatz von "2in1"-Produkten sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

[0115] Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

[0116] Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrtteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrtteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

[0117] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrtteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0118] Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte "Reinigbarkeit" der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

[0119] Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

[0120] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel VII als Monomer bevorzugt,



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 -COOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

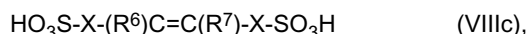
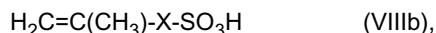
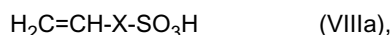
[0121] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

[0122] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VIII bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H -CH₃, 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 -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ 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 -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0123] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIIa, VIIIb und/oder VIIIc,



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0124] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel VIIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel VIIIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propenyl-sulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel VIIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel VIIIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel VIIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0125] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0126] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VII.



in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H -CH₃, 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 -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VIII



in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H -CH₃, 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 -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ 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 -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

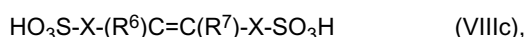
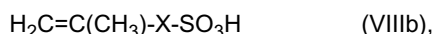
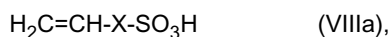
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

[0127] Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln VIIIa und/oder VIIIb:

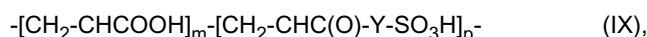


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

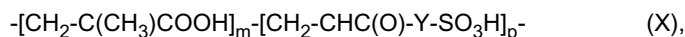
[0128] Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0129] So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



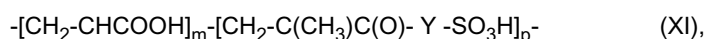
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind.

[0130] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel X

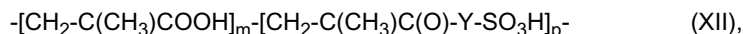


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind.

[0131] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel XI

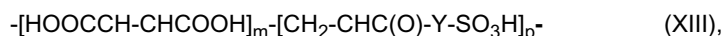


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -Q-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII

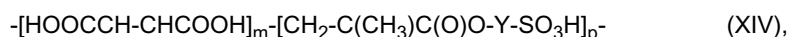


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0132] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XIII

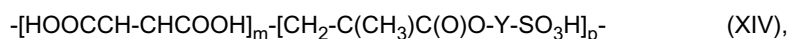
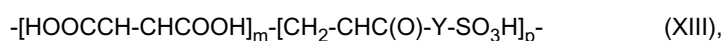
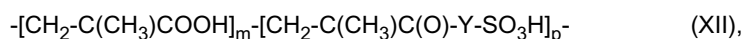
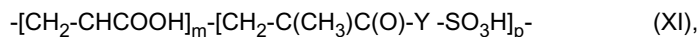
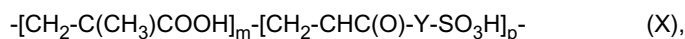
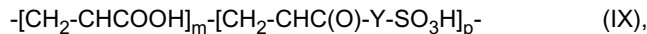


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XIV



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0133] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln IX und/oder X und/oder XI und/oder XII und/oder XIII und/oder XIV



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0134] 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. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0135] Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln 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 i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0136] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0137] Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die

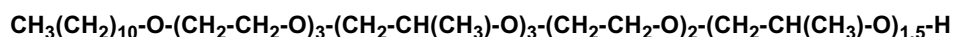
Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol⁻¹ aufweisen.

[0138] Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

[0139] Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

Beispiele:

[0140] Ein Gemisch der Tenside 575 und 673 aus der Tabelle im Beschreibungstext wurde hergestellt, indem ein unverzweigter und gesättigter C₁₁-Alkohol bei Anwesenheit von KOH als Katalysator in einem Autoklaven bei 150°C mit Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Nachdem das Ethylenoxid abreagiert hatte, wurde Propylenoxid in den Autoklaven eingespeist und nach dessen Reaktion die Prozedur mit Ethylenoxid und anschließen mit Propylenoxid wiederholt. Das resultierende Tensidgemisch läßt sich durch die Formel



beschreiben. Das Tensidgemisch weist in 80 Gew.-%iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von 100 mPas auf.

[0141] Durch Granulation in einem 130-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden granulare maschinelle Geschirrspülmittel der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 1: granulare maschinelle Geschirrspülmittel [Gew.-%]

	erfindungsgemäß E1	Vergleichsbeispiel V1
Trinatriumphosphat	30,44%	30,44%
Natriumperborat	3,00%	3,00%
TAED	1,07%	1,07%
Niotensid*	5,27%	5,27%
Natriumcarbonat	54,11%	54,11%
polymerer Cobuilder	3,78%	3,78%
Enzyme	2,22%	2,22%
Parfüm	0,11%	0,11%
* Im erfindungsgemäßen Beispiel E1 wurde das vorstehend beschriebene Niotensid eingesetzt; im Vergleichsbeispiel V1 wurde Poly Tergent® SLF 18 B-45 der Firma Olin eingesetzt, das in 80 Gew.-%iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von 494 mPas aufweist.		

Leistungsbewertung:

a) Belagstest

[0142] Zur Leistungsbewertung der Rezepturen E1 (Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels) und V1 wird ein Belag-

EP 1 409 623 B1

stest in einem 65°C Universal-Reinigungsprogramm in einer auf kontinuierlichen Betrieb umgebauten Miele Geschirrspülmaschine durchgeführt. Dabei wurde das Programm ohne handelsüblichen Klarspüler (Vorratstank der Geschirrspülmaschine entleert) und mit auf 21 °d aufgehärtetem Wasser (Umgehung des Ionentauschers) durchgeführt.

Testbedingungen

Spülmaschine: Miele Konti

Reinigungsmittel: 45g im Hauptspülgang dosiert

Wasserhärte: 21 °dH

Programm: Universal 65°C

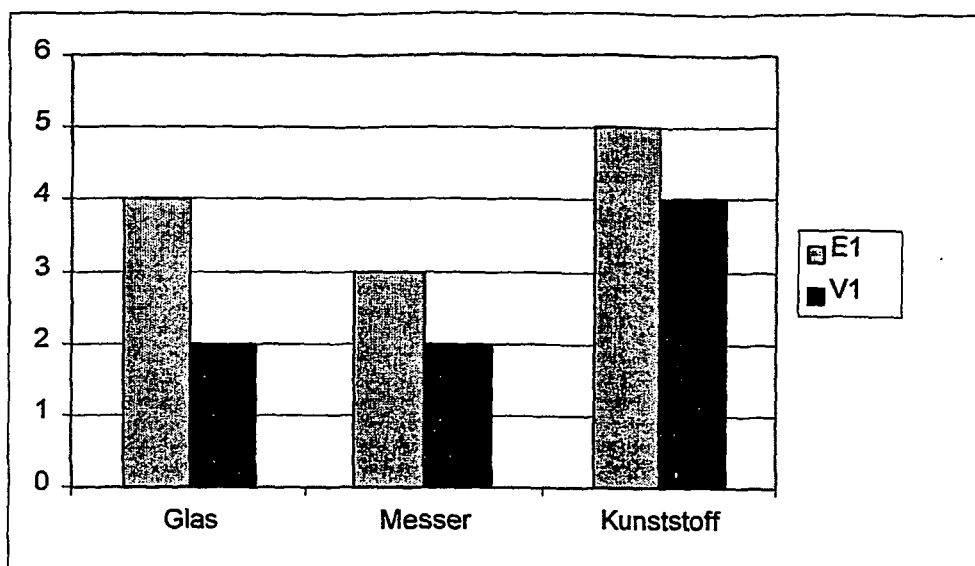
Zyklen: 30

Schmutzbelastung: 50g Flüssigschmutz im Hauptspülgang dosiert

Zusammensetzung: 30% Protein/Eiweiß
30% Stärke
30% Fett
10% Wasser/Emulgator

[0143] Die Bewertung des Belagsversuchs erfolgt durch visuelle Betrachtung der Objekte in einem Kasten, dessen Wände mit schwarzem Samt ausgekleidet sind, wobei die Noten 0-6 vergeben werden. Höhere Werte zeigen belagfreiere Oberflächen an.

[0144] Die Ergebnisse zeigt die nachfolgende Grafik:



[0145] Durch Herstellung zweier teilchenförmiger Vorgemische und nachfolgendes Verpressen wurden zweischichtige Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 2: zweiphasige Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen [Gew.-%]

	erfindungsgemäß E2	Vergleichsbeispiel V2
Oberphase		
Natriumperborat	10,44%	10,44%
TAED	2,01%	2,01%
Niotensid*	7,23%	7,23%
Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Na-Salz	0,68%	0,68%

(fortgesetzt)

	erfindungsgemäß E2	Vergleichsbeispiel V2
Natriumcarbonat	10,04%	10,04%
Benzotriazol	0,12%	0,12%
polymerer Cobuilder	16,06%	16,06%
Schichtsilikat (SKS6®)	1,61%	1,61%
tri-Natriumcitrat	16,06%	16,06%
Natriumhydrogencarbonat	6,02%	6,02%
Unterphase		
Trinatriumphosphat	25,42%	25,42%
Enzyme	2,85%	2,85%
Parfüm	0,08%	0,08%
Niotensid	1,37%	1,37%
* Im erfindungsgemäßen Beispiel E2 wurde das vorstehend beschriebene Niotensid eingesetzt; im Vergleichsbeispiel V2 wurde Poly Tergent® SLF 18 B-45 der Firma Olin eingesetzt, das in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von 494 mPas aufweist.		

b) Klarspültest

[0146] zur Bewertung des Klarspoleffekts wurden die Zusammensetzungen E2 und V2 in einem Universal-Reinigungsprogramm eingesetzt. Dabei wurde das Programm ohne handelsüblichen Klarspüler (Vorratstank der Geschirrspülmaschine entleert) und mit auf 21 °d aufgehärtetem Wasser (Umgehung des Ionentauschers) durchgeführt.

Testbedingungen**[0147]**

Spülmaschine: Miele G575
 Reinigungsmittel: 24,9g im Hauptspülgang dosiert
 Wasserhärte: 21 °dH
 Programm: Universal 55°C
 Zyklen: 3
 Schmutzbelastung: 50g Hackfleischschmutzung

[0148] Die Bewertung des Klarspoleffekts erfolgt durch visuelle Betrachtung in einem Kasten, dessen Wände mit schwarzem Samt ausgekleidet sind, wobei die Noten 0-4 für Tropfen- und Belagsbildung (Spotting/Filming) getrennt vergeben werden. Die Bewertung folgt folgendem Schema:

Spotting: 4 = keine Tropfen
 3 = 1-4 Tropfen
 2 = mehr als 4 Tropfen, bis zu 25% der Oberfläche mit Tropfen belegt
 1 = 25-50% der Oberfläche mit Tropfen belegt
 0 = mehr als 50% der Oberfläche mit Tropfen belegt

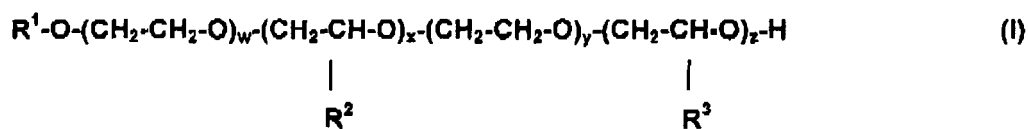
Filming: 4 = kein Belag bis 0 = sehr starker Belag

	Glas		Edelstahl		Porzellan	
	Spotting	Filming	Spotting	Filming	Spotting	Filming
E2	3,7	2,3	3,8	2,8	3,8	4
V2	3,2	1,0	3,2	1,3	3,8	3,7
	Melamin		PE		SAN	
	Spotting	Filming	Spotting	Filming	Spotting	Filming
E2	3	3	2,2	3,0	2,0	2,3
V2	3	2,3	2,2	1,7	2,0	1,0

[0149] Die Tabelle zeigt, daß die Rezeptur E2 der Rezeptur V2 zum Teil deutlich beim Filming überlegen und beim Spotting mindestens gleichwertig ist.

Patentansprüche

1. Maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoff(e), Tensid(e) sowie optional weitere Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 0,1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside der allgemeinen Formel I enthalten



in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen, die in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 450 mPas aufweisen.

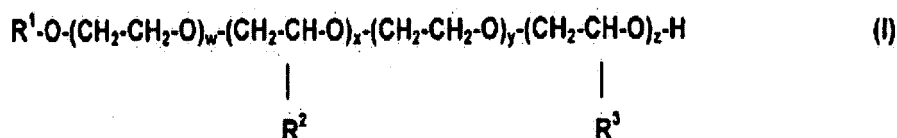
2. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die nichtionische(n) Tensid(e) in 80 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 400 mPas, vorzugsweise von weniger als 300 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 250 mPas und insbesondere von weniger als 200 mPas aufweisen.
3. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das/die nichtionische(n) Tensid(e) in 90 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser eine Viskosität (Brookfield, Spindel 31, 30 U/min, 20°C) von weniger als 250 mPas, vorzugsweise von weniger als 200 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 150 mPas und insbesondere von weniger als 100 mPas aufweisen.
4. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie das/die nichtionische(n) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
5. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** R¹ für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.
6. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.
7. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, daß** sie den/die

Gerüststoff(e) in Mengen von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

8. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich Enzym(e) in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
9. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich Bleichmittel, in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Ges.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
10. Verfahren zur Geschirreinigung in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Claims

1. Dishwasher detergents, comprising builder(s), surfactant(s) as well as optionally further ingredients, wherein they comprise 0.1 to 50 wt.% of one or a plurality of non-ionic surfactants of the general Formula I



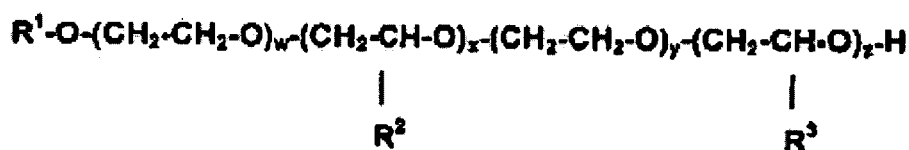
in which R¹ stands for a straight or a branched chain, saturated or mono-or respectively polyunsaturated C₆₋₂₄ alkyl or -alkenyl group; each group R² or R³ independently of one another is selected from -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ and the indices w, x, y, z independently of one another stand for numbers from 1 to 6, and which in a 80 wt.% concentrated solution in distilled water exhibit a viscosity (Brookfield, spindle 31, 30 rpm, 20 °C) of less than 450 mPas.

2. Dishwasher detergents according to Claim 1, wherein the non-ionic surfactant(s) in a 80 wt.% concentrated solution in distilled water exhibit a viscosity (Brookfield, spindle 31, 30 rpm, 20 °C) of less than 400 mPas, preferably less than 300 mPas, particularly preferably less than 250 mPas and especially less than 200 mPas.
3. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 or 2, wherein the non-ionic surfactant(s) in a 90 wt.% concentrated solution in distilled water exhibit a viscosity (Brookfield, spindle 31, 30 rpm, 20 °C) of less than 250 mPas, preferably less than 200 mPas, particularly preferably less than 150 mPas and especially less than 100 mPas.
4. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 3, comprising the non-ionic surfactant(s) in amounts of 0.5 to 40 wt.%, preferably 1 to 30 wt.%, particularly preferably 2.5 to 25 wt.% and especially 5 to 20 wt.%, in each case based on the total composition.
5. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 4, wherein R¹ stands for an alkyl group having 6 to 24, preferably 8 to 20, particularly preferably 9 to 15 and especially 9 to 11 carbon atoms.
6. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 5, wherein R² or R³ stand for a -CH₃ group, w and x independently of one another stand for values of 3 or 4 and y and z independently of one another stand for values of 1 or 2.
7. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 6, comprising the builder(s) in amounts of 5 to 90 wt.%, preferably 7.5 to 85 wt.% and especially 10 to 80 wt.%, in each case based on the total composition.
8. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 7, additionally comprising enzyme(s) in amounts of 0.01 to 15 wt.%, preferably 0.1 to 10 wt.% and especially 0.5 to 6 wt.%, in each case based on the total composition.

9. Dishwasher detergents according to one of Claims 1 to 8, additionally comprising bleaching agent in amounts of 1 to 40 wt.%, preferably 2.5 to 30 wt.% and especially 5 to 20 wt.%, in each case based on the total composition.
10. Process for washing dishes in a dishwasher by using a dishwasher detergent according to one of Claims 1 to 9.

Revendications

1. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle, contenant une ou plusieurs substances de support, un ou plusieurs agents tensioactifs ainsi que, de manière facultative, d'autres constituants, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, à concurrence de 0,1 à 50 % en poids, un ou plusieurs agents tensioactifs non ioniques répondant à la formule générale I



dans laquelle R¹ représente un radical alcényle ou alkyle en C₆-C₂₄ saturé ou bien mono respectivement polyinsaturé, à chaîne droite ou ramifiée ; chaque groupe R², respectivement R³ est choisi, de manière respectivement indépendante, parmi un groupe -CH₃, un groupe -CH₂CH₃, un groupe -CH₂CH₂CH₃, un groupe -CH(CH₃)₂, et les indices w, x, y, z représentent, indépendamment l'un de l'autre, des nombres entiers de 1 à 6, qui présentent, dans une solution à 80 % en poids dans de l'eau distillée, une viscosité (Brookfield, broche 31, 30 tours/minute, 20 °C) inférieure à 450 mPa.s.

2. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** le/les agents tensioactifs non ioniques présentent, dans une solution à 80 % en poids dans de l'eau distillée, une viscosité (Brookfield, broche 31, 30 tours/minute, 20 °C) inférieure à 400 mPa.s, de préférence inférieure à 300 mPa.s, de manière particulièrement préférée inférieure à 250 mPa.s et en particulier inférieure à 200 mPa.s.
3. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisés en ce que** le/les agents tensioactifs non ioniques présentent, dans une solution à 90 % en poids dans de l'eau distillée, une viscosité (Brookfield, broche 31, 30 tours/minute, 20 °C) inférieure à 250 mPa.s, de préférence inférieure à 200 mPa.s, de manière particulièrement préférée inférieure à 150 mPa.s et en particulier inférieure à 100 mPa.s.
4. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent le/les agents tensioactifs non ioniques dans des quantités de 0,5 à 40 % en poids, de préférence de 1 à 30 % en poids, de manière particulièrement préférée de 2,5 à 25 % en poids, et en particulier de 5 à 20 % en poids, chaque fois rapportés à l'agent dans sa totalité.
5. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** R¹ représente un radical alkyle contenant de 6 à 24, de préférence de 8 à 20, de manière particulièrement préférée de 9 à 15 et en particulier de 9 à 11 atomes de carbone.
6. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisés en ce que** R² respectivement R³ représentent un radical -CH₃, w et x représentant, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs de 3 ou 4 et y et z représentant, indépendamment l'un de l'autre, des valeurs de 1 ou 2.
7. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent le/les substances de support dans des quantités de 5 à 90 % en poids, de préférence de 7,5 à 85 % en poids, et en particulier de 10 à 80 % en poids, chaque fois rapportés à l'agent dans sa totalité.
8. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent en outre une ou plusieurs enzymes dans des quantités de 0,01 à 15 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, et en particulier de 0,5 à 6 % en poids, chaque fois rapportés à l'agent dans sa

totalité.

9. Agents pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent en outre des agents de blanchiment dans des quantités de 1 à 40 % en poids, de préférence de 2,5 à 30 % en poids, et en particulier de 5 à 20 % en poids, chaque fois rapportés à l'agent dans sa totalité.

10. Procédé pour le lavage de la vaisselle dans un lave-vaisselle en mettant en oeuvre un agent pour le lavage mécanique de la vaisselle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

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

- DE 2059403 [0005]
- US 3504041 A [0006]