



(11) **EP 2 221 357 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**25.08.2010 Patentblatt 2010/34**

(21) Anmeldenummer: **10000528.9**

(22) Anmeldetag: **20.01.2010**

(51) Int Cl.:  
**C11D 7/26** *(2006.01)* **C11D 3/20** *(2006.01)*  
**C11D 3/06** *(2006.01)* **C11D 3/37** *(2006.01)*  
**C11D 7/16** *(2006.01)* **C11D 11/00** *(2006.01)*  
**C11D 17/00** *(2006.01)*

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

(30) Priorität: **19.02.2009 DE 102009009570**

(71) Anmelder: **Budich International GmbH  
32120 Hiddenhausen (DE)**

(72) Erfinder: **Budich, Meinrad  
32609 Hüllhorst (DE)**

(74) Vertreter: **Beckord, Klaus  
Marktplatz 17  
83607 Holzkirchen (DE)**

(54) **Kombinierter Entkalker und Klarspüler zur Anwendung in Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas oder Kunststoff-Oberflächen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen kombinierten Entkalker und Klarspüler zur Anwendung in Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen, ein Verfahren zur Herstellung eines kombinierten Entkalkers und Klarspülers sowie die Verwendung eines solchen zum Entkalken und Reinigen von Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen, insbe-

sondere zur Dampferzeugung oder Wärmebehandlung von Lebensmitteln. Der erfindungsgemäße Entkalker und Klarspüler, welcher besonders bevorzugt in Form eines Tabs bzw. einer Tablette vorliegt, enthält dabei mindestens zwei Fruchtsäuren sowie ein Sequestriersystem, das die Absetzung von Kalk auf der Geräteoberfläche verhindert.

**EP 2 221 357 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen kombinierten Entkalker und Klarspüler zur Anwendung in Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen, ein Verfahren zur Herstellung eines kombinierten Entkalkers und Klarspülers sowie die Verwendung eines solchen zum Entkalken und Reinigen von Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff Oberflächen.

**[0002]** In vielen häuslichen, gewerblichen und industriellen Anwendungen kommen Geräte und Anlagen mit metallischen (i. d. R. Edelstahloberflächen), keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen zum Einsatz. Hier stehen vor allem Geräte und Anlagen aus der Lebensmittelindustrie, der Lebensmittelzubereitung oder der Reinigung von mit Lebensmitteln in Berührung gekommener (Geschirr-)Teile im Fokus. Insbesondere an Oberflächen, welche erhitzt werden, können sich hartnäckige Verkalkungen absetzen, welche zur besseren Wärmeübertragung entfernt werden müssen. Zudem neigen die Oberflächen der Geräte und Anlagen dazu, nach der Reinigung deutlich sichtbare Spots aufzuweisen, die darauf hindeuten, dass das Wasser im Reinigungsschritt nicht gleichmäßig abgelaufen ist.

**[0003]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen kombinierten Entkalker und Klarspüler bereitzustellen, welcher es erlaubt, im Anschluss an einen Reinigungsschritt, eine Entkalkung mit Klarspülfunktion so umzusetzen, dass das Wasser an den Geräteoberflächen gleichmäßig ohne Rückstände abläuft und diese nicht mehr nachbehandelt werden müssen. Anwendungsmöglichkeiten sind vielfältig gegeben, da in sehr vielen Prozessen der Lebensmittelbehandlung Wasser erhitzt oder verdampft wird, so z.B. in der Behandlung von Milch und anderen Getränken, bei Fermentationsprozessen, in gewerblichen Kochgeräten, in häuslichen oder gewerblichen Dampfgargeräten, in häuslichen oder gewerblichen Geschirrspülmaschinen.

gekennzeichnet ist, dass dieser die folgenden Bestandteile umfasst:

- mindestens zwei Fruchtsäuren sowie
- ein Sequestriersystem, das die Absetzung von Kalk auf der Geräteoberfläche verhindert.

**[0004]** Bei den Arbeiten zu vorliegender Erfindung wurde überraschend festgestellt, dass die Kombination von mindestens zwei Fruchtsäuren eine synergetische Wirkung zeigt, indem das Lösungsvermögen der kombinierten Säuren gegenüber den einzelnen Säuren verbessert wird, so dass dadurch ein kombinierter Entkalker und Klarspüler möglich wird.

**[0005]** Der erfindungsgemäße kombinierte Entkalker und Klarspüler kann prinzipiell in einer pulverförmigen, einer festen extrudierten oder gegossenen Form oder einer gepressten Tablette (d. h. als ein Tab) vorliegen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der kombinierte Entkalker und Klarspüler in Form eines Tabs bzw. einer Tablette vor.

**[0006]** Die in dem erfindungsgemäßen Produkt enthaltenen Fruchtsäuren werden vorzugsweise ausgewählt aus Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Fumarsäure und/oder Bernsteinsäure, besonders bevorzugt aus Hydroxycarbonsäuren, insbesondere aus Zitronensäure, Äpfelsäure und/oder Weinsäure. Besonders bevorzugt sind dabei die Kombinationen von Zitronensäure (z.B. als Monhydrat oder Anhydrat) und Äpfelsäure sowie von Zitronensäure und Weinsäure.

**[0007]** Der kombinierte Entkalker und Klarspüler kann weiterhin ein für Lebensmittel zugelassenes Säuerungsmittel umfassen.

**[0008]** Bevorzugt werden die Säuren auch so ausgewählt, dass die Prozessgängigkeit in besonderem Maße unterstützt wird. Dazu kommen als Prozesshilfsmittel beispielsweise weitere Carbonsäuren, bevorzugt solche, welche für Lebensmittel zugelassen sind, zum Einsatz. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der kombinierte Entkalker und Klarspüler als Säuerungsmittel die Dicarbonsäure Adipinsäure, welche ein besonders geeignetes Tablettierhilfsmittel darstellt und daher insbesondere für Tabs bevorzugt ist.

**[0009]** Das in dem erfindungsgemäßen Produkt enthaltene Sequestriersystem umfasst vorzugsweise wasserlösliche Polymere, insbesondere Polycarboxylate (Polymere der Acrylsäure oder Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure inklusive sulfonierter Copolymere, z.B. Sokalan-Typen von BASF oder Alcospense-Typen von Akzo Nobel, besonders bevorzugt Sokalan PA 25 CL, Sokalan PA 30 CL, Sokalan CP 5, Alcospense 240 G, Alcospense 726 G) und Phosphonate (z.B. Cublen-Typen von Zschimmer & Schwarz oder Dequest-Typen von Thermphos, besonders bevorzugt Cublen K 60, Dequest 2010, Dequest 4266 D).

**[0010]** Der Säuregehalt des erfindungsgemäßen Produkts beträgt vorzugsweise von 80 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt über 90 Gew.-%.

**[0011]** Das Sequestriersystem ist vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 2,5 Gew.-%, enthalten.

**[0012]** Der kombinierter Entkalker und Klarspüler kann zusätzlich einen oder mehrere Zusatzstoffe enthalten, die beispielsweise ausgewählt sind aus nichtionischen Tensiden, Zerfallshilfsmitteln und/oder Fließhilfsmitteln sowie weiteren üblichen Zusätzen.

**[0013]** Das nichtionische Tensid kann dabei beispielsweise ausgewählt werden aus für die gewerbliche Reinigung oder maschinelle Geschirr-Reinigung angebotenen, als schwach-schäumend oder schaum-kontrollierend bezeichneten, Tensiden (z.B. Plurafac-Typen der BASF oder Dehypon-Typen von Cognis, besonders bevorzugt Plurafac LF 303, Plurafac LF 431, Plurafac LF 901), und dieses kann in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, enthalten sein.

**[0014]** Die Tensidgruppe ist dabei vielfältig und umfasst u.a. Fettalkohol-Ethoxylate, Fettalkohole mit EO/PO Gruppen, Alkylhydroxyether und Guerbetalkohol-Ethoxylate. Die Ethoxylate können dabei endgruppenverschlossen sein. Für eine weitere Charakterisierung dieser Tensidgruppen wird auf die deutsche Ausgabe des SOFW Journal, vol. 134, 10-2008 "Die Charakterisierung von schaumkontrollierenden Tensiden" verwiesen, auf welche Literaturstelle vollinhaltlich Bezug genommen wird.

**[0015]** Als Zerfällungsmittel ist Polyvinylalkohol bevorzugt, besonders bevorzugt in gemahlener Form, und dieser ist im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Gew.-%, enthalten. Polyvinylalkohol weist dabei den besonderen Vorteil auf, dass dieser ebenfalls als Glanzmittel für zu behandelnde metallische Oberflächen wirkt.

**[0016]** Als Fließhilfsmittel kann beispielsweise Siliziumoxid eingesetzt werden, und dieses ist vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% enthalten.

**[0017]** Der erfindungsgemäße kombinierte Entkalker und Klarspüler dient vorzugsweise zur Anwendung in Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen, die wenigstens an einem Teil ihrer Oberfläche eine Temperatur von mindestens 90°C aufweisen. Vorzugsweise liegt die Temperatur dabei in einem Bereich zwischen 90°C und 350°C, insbesondere zwischen 100°C und 300°C, zwischen 150°C und 300°C oder zwischen 200°C und 300°C.

**[0018]** Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines kombinierten Entkalkers und Klarspülers, welches die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Mischen aller festen Bestandteile des kombinierten Entkalkers und Klarspülers;
- (b) Zugeben und gleichmäßiges Verteilen aller flüssigen Bestandteile des kombinierten Entkalkers und Klarspülers und
- (c) gegebenenfalls Granulieren oder Kompaktieren der erhaltenen Mischung und insbesondere Verpressen der erhaltenen Mischung zu einem Tab.

**[0019]** Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren flüssige Bestandteile, insbesondere Tenside, vollständig oder zum überwiegenden Teil vorab mit einem Teil der Feststoffe zu einem Premix granuliert, und dieser Premix wird dann zu den restlichen Bestandteilen des kombinierten Entkalkers und Klarspülers zugegeben. Um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen, werden die flüssigen Bestandteile während der Mischung bevorzugt über ein Verdünnungssystem zugegeben.

**[0020]** Der erfindungsgemäße kombinierte Entkalker und Klarspüler wird besonders bevorzugt zur Entkalkung und Reinigung von Geräten und Anlagen zur Dampferzeugung oder Wärmebehandlung von Lebensmitteln verwendet.

**[0021]** Im Folgenden werden beispielhaft prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten des kombinierten Entkalkers und Klarspülers ohne Anspruch auf Vollständigkeit beschrieben:

- Entkalkung einer Wärmetauscherschlange in einem Edelstahlbehälter mit Klarspülfunktion für die Behälteroberfläche
- Entkalkung einer Heizspirale in einem Edelstahlgerät (z.B. Wasserkocher) mit Klarspülfunktion für die Geräteoberflächen
- Anwendung in gewerblichen Dampfgargeräten bzw. Multifunktions-Kochgeräten mit einem Garraum, in dem von einem Dampfgenerator (Verdampfer) erzeugter Dampf zum Garen eingesetzt wird, insbesondere zur Entkalkung eines Heizbereiches (z.B. im Verdampfer) mit anschließender Klarspülfunktion im Garraum des Geräts,
- Entkalkung der Ablagerungen in einem häuslichen oder gewerblichen Geschirrspüler mit anschließender Klarspülfunktion für die inneren Oberflächen

**[0022]** Die Verwendung ist jeweils abhängig von den Gegebenheiten im Gerät selbst. Manche Geräte bieten für den jeweiligen Zweck bereits eine spezielle Dosier- oder Einspüleinrichtung, während in anderen Geräten der kombinierte Entkalker und Klarspüler direkt oder in Wasser gelöst in den zu behandelnden Raum eingebracht wird. Beim häuslichen Geschirrspüler besteht z.B. die Herausforderung auch darin, das Mittel so einzubringen, dass sich das Mittel erst ab einer bestimmten Temperatur im Haupt-Spülprogramm löst und nicht schon im Vorspülprogramm aufgelöst wird.

**[0023]** Diesbezüglich kann der kombinierte Entkalker und Klarspüler in einer temperaturgesteuerten wasserlöslichen

Folie zur Verfügung gestellt werden. Als konkretes Beispiel wird ein bevorzugter erfindungsgemäßer kombinierter Entkalker und Klarspüler in Form eines Tabs bzw. einer Tablette detaillierter beschrieben.

**[0024]** Für die Anwendung in Geräten mit Einspüleinrichtung wird vorzugsweise eine Tablette gewählt, weil damit für den Anwender eine einfache Dosierung in Form von Anzahl Tabletten gegeben ist. Die Tabletten sollten jedoch so eingestellt werden, dass sie beim Einspülvorgang über die Einspülklappe/-Schublade zerfallen und so mit dem Wasserstrom während der beschränkten Einspülzeit (einige Sekunden bis wenige Minuten) eingebracht werden können.

**[0025]** Ähnliche Gegebenheiten sind beispielsweise für Waschmitteltabs bekannt, welche über die Einspülschublade von modernen Waschmaschinen dosiert werden. Bei Waschmitteltabs wird der schnelle Zerfall in der Regel durch unlösliche cellulosehaltige Quellmittel erzielt. Solche unlöslichen Tablettenzerfallshilfsmittel sind jedoch für die hier betrachtete Anwendung nicht geeignet, da diese bei der Klarspülfunktion Rückstände an den Oberflächen hinterlassen können und damit für den Anwender der Eindruck entsteht, dass diese nicht ausreichend gereinigt wurden. Die größte Herausforderung für die hier angestrebte Tablette liegt folglich darin, ein definiertes Zerfallsverhalten ohne Einsatz der üblichen Tablettenzerfallshilfsmittel einzustellen.

**[0026]** Das angestrebte Zerfallsverhalten geht dabei von Zerfallszeiten im Bereich von 1 min bis 30 min aus, bevorzugt zwischen 5 min und 25 min, besonders bevorzugt zwischen 10 min und 20 min. Die Zerfallszeit wird auf einem Gitter (1 x 1 cm Maschenweite) in nicht gerührtem Wasser von 18°C bestimmt.

**[0027]** Für die Anwendung eines Entkalker- und Klarspültabs in Anlagen und Geräten für die Behandlung von Lebensmitteln sind jedoch noch eine Reihe weiterer Vorgaben einzuhalten, welche gegenüber den üblicherweise eingesetzten Rohstoffen für die Zusammensetzung eines solchen Produktes eine starke Einschränkung darstellen:

- Das Produkt kann je nach Anwendung zum Entkalken mit heißen Oberflächen (200 bis über 300°C) in Berührung kommen, so dass Inhaltsstoffe, welche sich bei diesen hohen Temperaturen zersetzen, nicht zum Einsatz kommen können. Bei einem Entkalkerprodukt beispielsweise kann die üblicherweise eingesetzte Amidosulfonsäure nicht verwendet werden.
- Die Anwendung im gewerblichen Bereich sieht vor, dass die Entkalker- und Klarspülfunktion bei einem Reinigungsprogramm eingesetzt werden, welches nach Programmierung in Abwesenheit vom Bedienpersonal abläuft. Diesbezüglich muss das Tabs-Produkt auch nach dem Auspacken aus der schützenden Flowpackfolie mehrere Stunden in widriger Umgebung (hohe Luftfeuchtigkeit, hohe Temperaturen) ohne Mangel an Einsetzbarkeit und Wirksamkeit überstehen.
- Die für Entkalkertabs üblicherweise eingesetzten Rohstoffe (Säuren in kristalliner Form) können in der Regel nicht zu einer Tablette verpresst werden, da die kristalline Form der Partikel keine Deformation innerhalb der Tablette zulässt. Folglich ist ein System von Hilfsstoffen zu definieren, welches diese Eigenschaften überwindet. Üblicherweise wird in einem solchen System von Hilfsstoffen Polyethylenglykol in signifikanter Menge eingesetzt, was jedoch bei dem hier betrachteten Produkt in der Anwendung zu starker Schaumbildung führt und sich zu schlecht ausspülen lässt.
- Das Auflöse- und Zerfallsverhalten der Tabs bestimmt in besonders hohem Maße deren Anwendbarkeit in Geräten mit Einspülvorrichtung. Bei zu schnellem Zerfall können mechanische Teile der Geräte durch die Zerfallsbrocken blockieren. Bei zu langsamem Zerfall können Reste von den Tabs in der Einspülkammer verbleiben und stehen somit für die effiziente Wirkung des Produktes nicht mehr zur Verfügung. Hier müssen Systeme definiert werden, welche über Anpassungen an der Zusammensetzung und/oder dem Herstellverfahren die gewünschten Tabs-Eigenschaften auch in engen Grenzen gewährleisten.

**[0028]** Der erfindungsgemäße kombinierte Entkalker und Klarspüler weist bevorzugt einen Wirkstoffgehalt von 85 bis 99 Gew.-% auf (besonders bevorzugt über 90 Gew.-%). Als Wirkstoffgehalt werden die Säuren, das Sequestriersystem sowie die Tenside zusammengefasst.

**[0029]** Die entkalkende Wirkung wird dabei durch ein synergetisches Säuresystem bestehend aus mindestens zwei Fruchtsäuren (Hydroxycarbonsäuren, wie Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure u. a.) erzielt. Die synergetische Wirkung besteht dabei in einer Löslichkeitsverbesserung des Systems gegenüber den einzelnen Säuren. Die Säuren können dabei sowohl als Hydrate als auch in anhydrischer Form eingesetzt werden. Bevorzugt ist die anhydrische Form immer dann, wenn bei Transport, Lagerung oder Anwendung unter höheren Temperaturen (> 40°C) die Gefahr besteht, dass die Hydrate Wasser abgeben würden und somit die Tabs aufquellen und verklumpen.

**[0030]** Das Säuresystem zur Entkalkung wird ergänzt durch ein Sequestriersystem, welches verhindert, dass sich der Kalk aus der Lösung bzw. Dispersion wieder auf den Geräteoberflächen absetzt. Das Sequestriersystem besteht vorzugsweise aus einer Kombination von wasserlöslichen Polymeren und Phosphonaten. Somit wird sichergestellt, dass die Wirkung möglichst breit ist und je nach Region und Trinkwasserzusammensetzung bei unterschiedlichen Arten von

Kalkablagerungen die gewünschte Entkalkungsfunktion gewährleistet wird. Für eine optimale Benetzung der Oberflächen mit der Entkalkertösung, können den Tabs nichtionische Tenside in einer Konzentration von 0,05 bis 2 Gew.-% (bevorzugt 0.1 bis 0,5 Gew.-%) zugesetzt werden, welche sich durch eine sehr geringe Schaumbildung auszeichnen.

**[0031]** Das System der Hilfsstoffe wird vorzugsweise speziell auf die Prozessgängigkeit und die gewünschten Eigenschaften der Tabs abgestimmt. Als Tablettierhilfsmittel kann dabei eine Dicarbonsäure (bevorzugt Adipinsäure, welche auch als Säuerungsmittel in Lebensmitteln zugelassen ist) eingesetzt werden. Als Zerfallshilfsmittel, welches die Aufgabe hat, Wasser in das Innere der Tabs zu leiten, hat sich die Anwendung von Polyvinylalkohol bewährt. Dieser hat zudem noch den Vorteil, dass er als Glanzmittel für die zu behandelnden metallischen Oberflächen wirkt. Da sich Polyvinylalkohol eher negativ auf die Klebrigkeit des Pulvers und damit auf die Tablettierbarkeit der Tabs auswirkt, soll eine ungleichmäßige Verteilung in der Pulvermischung vermieden werden. Daher wird der Polyvinylalkohol bevorzugt in gemahlener Form eingesetzt.

**[0032]** Im Folgenden wird die Herstellung bevorzugter erfindungsgemäßer Tabs beschrieben.

**[0033]** Das Pulver für die Tabs wird bevorzugt in einem Zwangsmischer gemischt, wobei die Mischzeiten so zu optimieren sind, dass das Pulver bei guter Mischgüte nicht schon mechanisch zerkleinert wird. In so genannten Pflugscharmischern haben sich beispielsweise Mischzeiten von 1 bis 6 min (bevorzugt 2 bis 4 min) bewährt. Der Verteilung der flüssigen Tenside kommt dabei eine besondere Rolle zu. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung werden diese bevorzugt über ein Verdüsungssystem während der Mischung zugegeben. Eine gleichmäßige Verteilung der Tenside sorgt dabei für eine längere Zerfallszeit und somit für eine verzögerte Wirkstofffreisetzung. In manchen Anwendungsprogrammen zur Gerätereinigung wird ein solches Verhalten vom Tab gewünscht. Für schnelle Reinigungsprozesse ist es jedoch erforderlich, die Zerfallszeit vom Tab deutlich zu reduzieren. Dies kann erzielt werden, indem die Tenside nicht als Film gleichmäßig verteilt, sondern in Granulatpartikeln örtlich fixiert werden. Letzteres wird erzielt, indem ein Teil der Feststoffe zusammen mit dem gesamten oder mindestens dem überwiegenden Teil der Tenside vorher separat granuliert und dann als so genannter Premix zugegeben wird. Für die Herstellung eines solchen Premixes können alle bekannten Mischer, Granulatoren oder Kompaktoren eingesetzt werden. Als Beispiele seien hier Pflugscharmischer, Tellerpelletizer, Fließbett, Wirbelschicht und Doppelwellenmischer genannt.

**[0034]** In der folgenden Tabelle 1 sind einige Beispielzusammensetzungen für den erfindungsgemäßen Entkalker und Klarspüler gezeigt, die wie oben beschrieben hergestellt wurden. Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich dabei auf die enthaltenen Gew.-%.

Tabelle 1

	Beispiel A	Beispiel B	Beispiel C	Beispiel D
Zitronensäure Anhydrat (z.B. von Jungbunzlauer)		43	30	50
Zitronensäure Monohydrat (z.B. von Jungbunzlauer)	60			
Äpfelsäure (z.B. von Polynt)		47,5	62	
Weinsäure (Bezug z. B. über Stockmeier)	25			33,5
Adipinsäure (z.B. von BASF)	8	5	5	10
Polyacrylate	1 Alcosperse 240 G von Akzo Nobel	1,5 1% Alcosperse 240 G von Akzo Nobel und 0,5% Sokalan PA 25 CL von BASF	1,5 1% Alcosperse 240 G von Akzo Nobel und 0,5% Sokalan PA 25 CL von BASF	1,5 1% Sokalan PA 30 CL von BASF und 0,5% Alcosperse 726 von Akzo Nobel
Phosphonate	0,5 Cublen K60 von Z&S	0,4 Dequest 4266 D von Thermphos	1 Dequest 2010 von Thermphos	1 Dequest 4266 D von Thermphos

(fortgesetzt)

	Beispiel A	Beispiel B	Beispiel C	Beispiel D
Polyvinylalkohol	5 Mowiol 4-88 G von Kuraray	2,5 Mowiol 4-88 G von Kuraray	0	3 Mowiol 4-88 G von Kuraray
Nichtionisches Tensid	0,5 Plurafac LF 303 von BASF	0,1 Plurafac LF 303 von BASF	0,5 Plurafac LF 901 von BASF	1 Plurafac LF 431 von BASF
Fließhilfsmittel	optional (0,5) Cab-O-Sil von Cabot	optional (0,5) Aerosil 200 von Evonics	optional (0,5) Aerosil 200 von Evonics	optional (0,5) Cab-O-Sil von Cabot

## Patentansprüche

1. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler zur Anwendung in Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoffoberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser die folgenden Bestandteile umfasst:
  - mindestens zwei Fruchtsäuren sowie
  - ein Sequestriersystem, das die Absetzung von Kalk auf der Geräteoberfläche verhindert.
2. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser in Form eines Tabs bzw. einer Tablette vorliegt.
3. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fruchtsäuren ausgewählt sind aus: Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Fumarsäure und/oder Bernsteinsäure.
4. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser weiterhin ein für Lebensmittel zugelassenes Säuerungsmittel, vorzugsweise Adipinsäure, umfasst.
5. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sequestriersystem wasserlösliche Polymere, insbesondere Polycarboxylate, und Phosphonate umfasst.
6. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Säuregehalt von diesem 80 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise über 90 Gew.-%, ausmacht.
7. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Sequestriersystem 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-%, ausmacht.
8. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser einen oder mehrere Zusatzstoffe enthält, die ausgewählt sind aus nichtionischen Tensiden, Zerfallshilfsmitteln und/oder Fließhilfsmitteln.
9. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus schwach-schäumenden Tensiden und/oder dass dieses in der Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, enthalten ist, und/oder **dass** das Zerfallshilfsmittel Polyvinylalkohol, bevorzugt in gemahlener Form, ist und dieser in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Gew.-%, enthalten ist, und/oder **dass** das Fließhilfsmittel Siliziumoxid ist und dieses in einer Menge von 0,1 - 2 Gew.-% enthalten ist.
10. Kombiniertes Entkalker und Klarspüler nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Geräte und Anlagen an wenigstens einem Teil ihrer Oberfläche eine Temperatur von mindestens 90°C aufweisen.

## EP 2 221 357 A1

11. Kombierter Entkalker und Klarspüler nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur in einem Bereich zwischen 90°C und 350°C, insbesondere in einem Bereich zwischen 100°C und 300°C, zwischen 150°C und 300°C oder zwischen 200°C und 300°C liegt.

12. Verfahren zur Herstellung eines kombinierten Entkalkers und Klarspülers nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden Schritte umfasst:

(a) Mischen aller festen Bestandteile des kombinierten Entkalkers und Klarspülers:

(b) Zugeben und gleichmäßiges Verteilen aller flüssigen Bestandteile des kombinierten Entkalkers und Klarspülers und

(c) gegebenenfalls Granulieren oder Kompaktieren der erhaltenen Mischung und insbesondere Verpressen der erhaltenen Mischung zu einem Tab.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssigen Bestandteile, insbesondere Tenside, vollständig oder zum überwiegenden Teil vorab mit einem Teil der Feststoffe zu einem Premix granuliert werden und dieser Premix dann zu den restlichen Bestandteilen des kombinierten Entkalkers und Klarspülers zugegeben wird.

14. Verwendung eines kombinierten Entkalkers und Klarspülers nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Entkalkung und Reinigung von Geräten und Anlagen mit metallischen, keramischen, Glas- oder Kunststoff-Oberflächen, insbesondere zur Dampferzeugung oder Wärmebehandlung von Lebensmitteln.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 10 00 0528

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 03/035819 A1 (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR]; JOUBERT DANIEL [FR]; ROCHE ERIC []) 1. Mai 2003 (2003-05-01) * Beispiele 1,2,6 * * Ansprüche *	1-12,14	INV. C11D7/26 C11D3/20 C11D3/06 C11D3/37 C11D7/16 C11D11/00 C11D17/00
X	US 5 895 781 A (NEUMILLER PHILLIP J [US] ET AL) 20. April 1999 (1999-04-20)  * Beispiele 2,5,11,14 * * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 *	1-4, 8-10, 12-14	
X	CA 2 235 889 A1 (LIAGE INTERNAT INC [CA]) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) * Beispiel 1 * * Ansprüche * * Seite 4, Zeile 9 - Zeile 14 *	1-4,8,9, 12,13	
X	EP 1 254 950 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 6. November 2002 (2002-11-06) * Beispiele 4-6,G-I,L,O *	1-5,7,8, 12,13	
X	DE 102 41 878 A1 (ECOLAB GMBH & CO OHG [DE]) 11. März 2004 (2004-03-11) * Beispiel 2 * * Seite 4, Absatz 33 * * Ansprüche 1-9 * * Seite 2, Absatz 2 *	1-5, 7-12,14	C11D
X	EP 1 903 097 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 26. März 2008 (2008-03-26) * Beispiele IV,V * * Ansprüche 1,5,8,10 * * Seite 4, Zeile 24 - Zeile 54 * * Seite 2, Zeile 26 - Zeile 56 *	1,3-5, 7-11,14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>10. Mai 2010</b>	Prüfer <b>Neys, Patricia</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 10 00 0528

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
X	WO 2007/097809 A2 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; DIET PATRICK [BE]; MASSAUX JEAN [BE]; LEONA) 30. August 2007 (2007-08-30) * 'Conventional Lime Scale Cleaning Composition'; Seite 9, Absatz 34 *	1,3-5, 7-11,14		
X	WO 2006/072780 A1 (HOUGHTON AUSTRALIA PTY LTD [AU]; MCKENZIE CHRISTOPHER [AU]; WILLIAMS C) 13. Juli 2006 (2006-07-13) * Ansprüche 1,7,8,19,20,21 * * Beispiel * * Seite 6, Absatz 2 - Absatz 4 *	1,3,4, 7-11,14		
X	GB 2 398 571 A (RECKITT BENCKISER INC [US]) 25. August 2004 (2004-08-25) * Beispiele 7,10-12 * * Ansprüche 1,2,3 * * Seite 3, Zeile 2 - Zeile 15 * * Seite 23, Zeile 24 - Seite 24, Zeile 7 *	1,3,4,7, 8,14		
X	US 6 297 208 B1 (CRIST ROBERT F [US]) 2. Oktober 2001 (2001-10-02) * Beispiele I-IV * * Ansprüche 1-4 *	1,3,4, 7-10,14		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 4 392 977 A (ALTENSCHOEPFER THEODOR [DE] ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12) * Beispiel 3 *	1,3,4,8, 14		
X	US 5 849 095 A (ROUILLARD CAROL [US]) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) * Formula 9: Tabelle 4 *	1,3,4,8, 14		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. Mai 2010		
		Prüfer Neys, Patricia		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

 1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 00 0528

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-05-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03035819	A1	01-05-2003	FR	2831181 A1	25-04-2003
US 5895781	A	20-04-1999	AT	283340 T	15-12-2004
			AU	740711 B2	15-11-2001
			AU	1923799 A	12-07-1999
			CA	2316334 A1	01-07-1999
			DE	69827845 D1	30-12-2004
			DE	69827845 T2	01-12-2005
			EP	1042440 A1	11-10-2000
			ES	2227904 T3	01-04-2005
			WO	9932592 A1	01-07-1999
			US	5910475 A	08-06-1999
CA 2235889	A1	27-10-1999	KEINE		
EP 1254950	A2	06-11-2002	EP	0975724 A1	02-02-2000
DE 10241878	A1	11-03-2004	AU	2003264059 A1	30-04-2004
			WO	2004024857 A1	25-03-2004
			US	2005250661 A1	10-11-2005
EP 1903097	A1	26-03-2008	CA	2663830 A1	27-03-2008
			WO	2008035292 A2	27-03-2008
			JP	2010503531 T	04-02-2010
			US	2008066788 A1	20-03-2008
WO 2007097809	A2	30-08-2007	AR	056704 A1	17-10-2007
			AU	2006338559 A1	30-08-2007
			CA	2625073 A1	30-08-2007
			DO	P20060228 A	15-05-2007
			EC	SP088380 A	30-05-2008
			EP	1945745 A2	23-07-2008
			UY	29874 A1	30-04-2007
WO 2006072780	A1	13-07-2006	KEINE		
GB 2398571	A	25-08-2004	AT	362520 T	15-06-2007
			AU	2004213626 A1	02-09-2004
			BR	PI0407730 A	14-02-2006
			CA	2516723 A1	02-09-2004
			DE	602004006490 T2	24-01-2008
			EP	1594946 A1	16-11-2005
			WO	2004074420 A1	02-09-2004
			MX	PA05008932 A	18-10-2005
			US	2005170982 A1	04-08-2005
			ZA	200505983 A	31-01-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 00 0528

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-05-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6297208	B1	02-10-2001	KEINE
US 4392977	A	12-07-1983	DE 3002789 A1 30-07-1981 EP 0033111 A1 05-08-1981
US 5849095	A	15-12-1998	AU 728702 B2 18-01-2001 AU 2029397 A 29-10-1997 BR 9708539 A 03-08-1999 CA 2251708 A1 16-10-1997 CN 1224458 A 28-07-1999 DE 69717982 D1 30-01-2003 DE 69717982 T2 13-11-2003 WO 9738079 A1 16-10-1997 EP 0892848 A1 27-01-1999 ES 2188902 T3 01-07-2003 JP 3307952 B2 29-07-2002 JP 11514021 T 30-11-1999 ZA 9702976 A 08-10-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82