

(19)



(11)

EP 2 494 022 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.09.2018 Patentblatt 2018/38

(51) Int Cl.:
C11D 3/386 ^(2006.01) **C11D 3/39** ^(2006.01)
C11D 17/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10771139.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/066421

(22) Anmeldetag: **29.10.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/051420 (05.05.2011 Gazette 2011/18)

(54) **FLÜSSIGES MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL**

LIQUID DISHWASHER DETERGENT

DÉTERGENT LIQUIDE POUR LAVE-VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **30.10.2009 DE 102009046217**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.2012 Patentblatt 2012/36

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

(72) Erfinder:
• **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
• **SENDOR-MÜLLER, Dorota**
40589 Düsseldorf (DE)

- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)
- **KESSLER, Arnd**
40789 Monheim am Rhein (DE)
- **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
- **NITSCH, Christian**
40591 Düsseldorf (DE)
- **MÜLLER, Sven**
47051 Duisburg (DE)
- **Benda, Konstantin**
40217 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2005/080224 WO-A2-2005/035705
WO-A2-2007/025666 GB-A- 2 411 177
GB-A- 2 417 250

EP 2 494 022 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung beschreibt Bleichmittel haltige maschinelle Geschirrspülmittel sowie maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel.

[0002] An maschinell gespültes Geschirr werden häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein auf den ersten Blick von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch Verfärbungen aufweist, die beispielsweise auf der Anlagerung pflanzlicher Farbstoffe auf der Geschirroberfläche beruhen.

[0003] Um fleckenloses Geschirr zu erhalten, werden in maschinellen Geschirrspülmitteln Bleichmittel eingesetzt. Zur Aktivierung dieser Bleichmittel und um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, enthalten maschinelle Geschirrspülmittel in der Regel weiterhin Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren, wobei sich insbesondere die Bleichkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen haben.

[0004] Dem Einsatz dieser Bleichmittel sind aufgrund von Unverträglichkeiten mit anderen wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen, wie beispielsweise Enzymen, oder aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Lagerung Bleichmittel-haltiger Wasch- und Reinigungsmittel Grenzen gesetzt. Dies gilt insbesondere auch für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0005] Eine technische Möglichkeit, die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern, besteht in der Erhöhung der Alkalität dieser Mittel. Während jedoch einerseits mit steigender Alkalität die Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln zunimmt, verursachen stark alkalische Reiniger andererseits auch Schäden in der Silikatstruktur von Gläsern und können bei Hautkontakt starke Reizungen auslösen.

[0006] Als besonders wirkungsvolle Gerüststoffe zur Erhöhung der Alkalität haben sich die Alkalimetallphosphate erwiesen, die aus diesem Grund den Hauptbestandteil der überwiegenden Zahl kommerziell erhältlicher maschineller Geschirrspülmittel bilden.

Während die Phosphate im Hinblick auf ihre vorteilhafte Wirkung als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel sehr geschätzt werden, ist ihr Einsatz unter dem Blickwinkel des Umweltschutzes nicht unproblematisch, da ein wesentlicher Teil des Phosphats über das Haushaltsabwasser in die Gewässer gelangt und insbesondere in stehenden Gewässern (Seen, Staustufen) eine bedenkliche Rolle bei deren Überdüngung spielt. Als Folge dieses auch als Eutrophierung bezeichneten Phänomens wurde die Verwendung von Pentanatriumtriphosphat in Textilwaschmitteln in etlichen Ländern, z.B. USA, Kanada, Italien, Schweden, Norwegen, durch gesetzliche Vorschriften beträchtlich reduziert u. in der Schweiz gänzlich untersagt. In Deutschland dürfen Waschmittel seit 1984 höchstens noch 20% dieses Gerüststoffes enthalten.

[0007] Eine Begrenzung der Alkalität ebenso wie des Phosphatgehalts der maschinellen Geschirrspülmittel ist also aus Sicht des Anwenders und im Hinblick auf eine nachhaltige Produktentwicklung wünschenswert.

[0008] In der internationalen Patentanmeldung WO 2007/025666 A2 werden maschinelle Geschirrspülmittel mit zwei voneinander getrennten flüssigen Reinigungsmitteln mit jeweils einem hohen Anteil an Gerüststoffen offenbart.

[0009] Dieser Anmeldung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsmittel für die Geschirreinigung bereitzustellen, das sich gegenüber herkömmlichen Geschirreinigungsverfahren auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. bei Reinigungsgängen mit geringem Wasserverbrauch durch eine verbesserte Reinigungsleistung auszeichnet. Insbesondere sollte das Geschirreinigungsmittel trotz geringer Alkalität durch eine gute Reinigungsleistung auszeichnen, wobei eine verbesserte Reinigungsleistung, beispielsweise gegenüber bleichbaren Anschmutzungen bevorzugt wäre, ohne gleichzeitig eine erhöhte Schädigung von Glas- oder Keramikoberflächen zu bewirken.

[0010] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die vorgenannte Aufgabe durch ein niederalkalisches maschinelles Geschirrspülmittel gelöst werden kann.

[0011] Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung ist ein maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche, voneinander getrennte flüssige maschinelle Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

A:

- 10 bis 55 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 15 Gew.-% Enzymzubereitung(en);
- 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator
- 20 bis 70 Gew.-% Wasser; und

B:

- 50 bis 99,9 Gew.-% Wasser;
- 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoff-Bleichmittel

- maximal 8,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe

dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Reinigungsmittel A und B einen pH-Wert (20°C) unterhalb 9 aufweisen.

[0012] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind flüssig. Als wesentliches Lösungsmittel enthalten die maschinellen Reinigungsmittel A und B Wasser. Der Wassergehalt des Geschirrspülmittels A beträgt, bezogen auf sein Gesamtgewicht, zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-%. Im Geschirrspülmittel B beträgt der Wassergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Geschirrspülmittels B, 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 70 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 80 und 98 Gew.-%.

[0013] Durch den Zusatz von Wasser zu den maschinellen Geschirrspülmitteln A und B wird nicht allein deren Dosierung erleichtert, der Wassergehalt beschleunigt zudem die Freisetzung der reinigungsaktiven Inhaltsstoffe in die Reinigungsflotte.

[0014] Die Bezeichnung "Wassergehalt" umfasst die gesamte in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltene Wassermenge, die sich aus dem in den Mitteln enthaltenen freien Wasser sowie dem über die wasch- und reinigungsaktiven in gebundener Form in die Reinigungsmittelzubereitungen eingetragenen Wasser zusammensetzt. Der Wassergehalt ist beispielsweise als Trocknungsverlust oder nach Karl Fischer zu bestimmen.

[0015] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel sind niederalkalisch. Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6,5 und 8,5, vorzugsweise zwischen 7 und 8 aufweist. Der pH-Wert (20°C) des maschinellen Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise zwischen 4,0 und 7,0, bevorzugt zwischen 5,0 und 6,0. Die pH-Werte (20°C) der maschinellen Geschirrspülmittel unterscheiden sich vorzugsweise um nicht mehr als 3,0 Einheiten, vorzugsweise um nicht mehr als 2,0 Einheiten.

[0016] Trotz ihrer geringen Alkalität zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel durch eine sehr gute Reinigungsleistung aus. Dies ist umso überraschender, als eine alkalische Reinigungsflotte als eine wesentliche Grundlage für das Reinigungsergebnis bei maschinellen Geschirrspülverfahren angesehen wird.

[0017] Trotz ihrer gegenüber herkömmlichen maschinellen Geschirrspülmitteln deutlich verringerten Alkalität enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel als einen ihrer wesentlichen Bestandteile Gerüststoffe. Diese Gerüststoffe sind vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt zu mehr als 70 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% Bestandteil des Reinigungsmittels A.

[0018] Zu den bevorzugten Gerüststoffen zählen insbesondere die Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate und/oder der Phosphonate. In Ergänzung zu diesen Gerüststoffen können reinigungsaktive Polymere, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere eingesetzt werden.

[0019] Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung. Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0020] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0021] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in den maschinellen Geschirrspülmitteln A eingesetzt, so enthalten diese Mittel die Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat, insbesondere Pentakaliumtriphosphat in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7 bis 35 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels A.

[0022] Die komplexbildenden Phosphonate umfassen neben der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eine Reihe unterschiedlicher Verbindungen wie beispielsweise Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP). In dieser Anmeldung bevorzugt sind insbesondere 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.

[0023] Ein im Rahmen dieser Anmeldung bevorzugtes maschinelles Geschirrspülmittel enthält ein oder mehrere Phosphonat(e) aus der Gruppe

- a) Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und/oder deren Salze;
- b) Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) und/oder deren Salze;
- c) Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) und/oder deren Salze;
- d) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder deren Salze;
- e) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und/oder deren Salze;
- f) Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und/oder deren Salze;
- g) Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP) und/oder deren Salze.

[0024] Besonders bevorzugt werden maschinelle Geschirrspülmittel, welche als Phosphonate 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) enthalten. Der Gewichtsanteil der Phosphonate am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1,2 bis 8 Gew.-%. Durch den Zusatz von Phosphonaten zu dem Reinigungsmittel A konnte die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0025] Weitere bevorzugte Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0026] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel A enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Denkbar ist jedoch auch der Einsatz von Methylglycindiessigsäure,

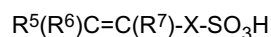
In Ergänzung zu den zuvor beschriebenen Gerüststoffen können in dem Reinigungsmittel A, aber auch im Reinigungsmittel B, reinigungsaktive Polymere enthalten sein. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Polymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 12 Gew.-%.

[0027] Als reinigungsaktive Polymere werden vorzugsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere, insbesondere aus der Gruppe der copolymeren Polysulfonate, eingesetzt. Diese copolymeren Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0028] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -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.

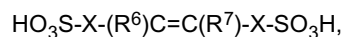
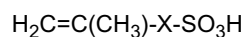
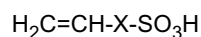
[0029] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0030] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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 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-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

[0031] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, - CH_3 , - CH_2CH_3 , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

[0032] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0033] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0034] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0036] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A ein Copolymer, umfassend

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

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Durch den Einsatz dieser Terpolymere konnte die Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel gegenüber vergleichbaren Geschirrspülmitteln, die Sulfopolymere ohne Zusatz nichtionischer Monomere enthalten, verbessert werden.

[0037] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 oder - C_2H_5 steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0038] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefone mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0039] Der Gewichtsanteil der Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer maschineller Reinigungsmittel A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 10 Gew.-%.

[0040] Zusammenfassend sind bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, der Phosphonate, der Citrate und/oder der Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis

40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthalten.

[0041] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 1

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e).				

[0042] Als einen zweiten wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Enzyme. Diese Enzyme sind vorzugsweise ausschließlich in dem Reinigungsmittel A enthalten.

[0043] Die Reinigungsmittel A enthalten als einen weiteren wesentlichen Bestandteil mindestens eine reinigungsaktive Enzymzubereitung. Der Gewichtsanteil der reinigungsaktiven Enzymzubereitung(en) am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 2,0 und 8,0 Gew.-%.

[0044] Eine reinigungsverstärkende Wirkung wurde in besonderem Maße bei den Amylasen, den Proteasen und den Lipasen beobachtet, weshalb erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittel A, vorzugsweise Enzyme aus der Gruppe der Amylasen, Proteasen und/oder Lipasen enthalten. Einsetzbar sind weiterhin jedoch beispielsweise auch Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen. Die vorgenannten Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0045] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0046] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0047] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen, Amylasen und Lipasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

EP 2 494 022 B1

[0048] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzymzubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase- und Lipase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0049] Bevorzugt sind in dem Reinigungsmittel A mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen und/oder Lipase-Zubereitungen enthalten.

[0050] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann den folgenden Tabellen entnommen werden:

Tabelle 2

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 3

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20	0,01 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase				

[0051] Als dritten wesentlichen Bestandteil neben dem Lösungsmittel Wasser enthalten die Reinigungsmittel A 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator.

[0052] Die bevorzugt eingesetzten Bleichaktivatoren lassen sich unterschiedlichen Substanzgruppe zuordnen. Eine erste Gruppe umfasst die bleichverstärkenden 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.

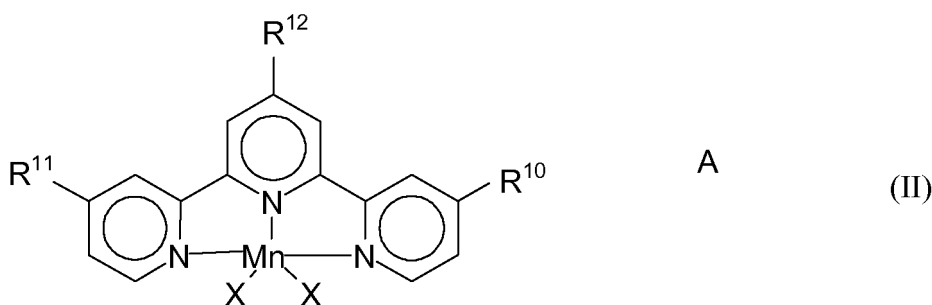
[0053] Maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren des Mangans, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise, 0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere 0,01

bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

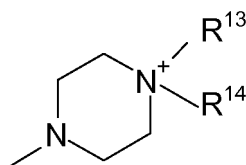
[0054] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder V eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

[0055] Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform entspricht die bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (II),



in der R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁₋₁₈-Alkylgruppe, eine Gruppe-NR¹³R¹⁴, eine Gruppe -N⁺R¹³R¹⁴R¹⁵ oder eine Gruppe



[0057] R¹² für Wasserstoff, -OH, oder eine C₁₋₁₈-Alkylgruppe, R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe und X für Halogen stehen sowie A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, der je nach seiner Ladung und der Art und Anzahl der sonstigen Ladungen, insbesondere der Ladung des Mangan-Zentralatoms, auch fehlen oder mehrfach vorhanden sein kann. Mangan kann darin wie auch in den Komplexen gemäß Formel (I) die Oxidationsstufe II, III, IV oder V aufweisen. Gewünschtenfalls, wenn auch weniger bevorzugt, können in derartigen Komplexverbindungen anstelle des Mn-Zentralatoms auch andere Übergangsmetalle, wie beispielsweise Fe, Co, Ni, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu und/oder Cr, vorhanden sein.

[0058] In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird als Bleichaktivator nicht der fertige bleichverstärkende Übergangsmetallkomplex eingesetzt, sondern separat werden ein oder mehrere Liganden eingesetzt, welche im Waschprozess mit einem Übergangsmetall in situ einen bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplex ausbilden können, und das Übergangsmetall wird ebenfalls separat in Form eines Salzes oder nicht bleichverstärkenden Komplexes zudosiert oder es wird in den Reinigungsprozess als Bestandteil des dafür eingesetzten Brauchwassers eingebracht.

[0059] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 4

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
5	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
10	Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0
	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
15	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				70 bis 97

Tabelle 5

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
20	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35
	Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10
25	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
	Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 30	0,01 bis 25	0,01 bis 20
30	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
				26 bis 50
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
35				70 bis 97
	¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase ³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan			

[0060] Eine zweite Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter Bleichaktivatoren umfasst die organischen Bleichaktivatoren und hier insbesondere Bleichaktivatoren aus der Gruppe Tetracetylendiamin, Acetylthriethylcitrat, N-Acetyl-caprolactam, N-Benzoylcaprolactam und 4-Morpholincarbonitril, wobei sich insbesondere N-Acetyl-caprolactam und 4-Morpholincarbonitril als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Der Gewichtsanteil dieser Bleichaktivatoren am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-%.

[0061] Zusammenfassend werden erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe N-Acetyl-caprolactam und 4-Morpholincarbonitril, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-% enthält, aufgrund ihrer guten Reinigungs- und Bleichleistung bevorzugt.

[0062] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 6

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
5	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
10	Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
15	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				26 bis 50

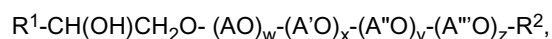
Tabelle 7

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
20	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35
	Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10
25	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
	Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
30	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
35	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				26 bis 50
	¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase ³⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril			

[0063] Das Reinigungsmittel A enthält vorzugsweise keine Bleichmittel.

[0064] Der Wassergehalt des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise 22 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 24 bis 55 Gew.-% und insbesondere 26 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A.

[0065] Ein weiterer bevorzugter Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A sind schließlich nichtionische Tenside, wobei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe
- CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können

bevorzugt sind. Diese Tenside haben sich hinsichtlich der angestrebten Verbesserung der Reinigungsleistung sowie in Bezug auf die Klarspüleistung als vorteilhaft erwiesen.

[0066] Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylreste kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

[0067] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0068] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3O)]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0069] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3O)]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0070] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

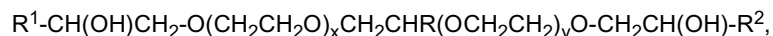
[0071] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt 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.

[0072] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0073] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 10 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether

[0074] In einer alternativen Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße maschinelle Reinigungsmittel A ein Tensid der allgemeinen Formel



in der

- R, R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

[0075] In Ergänzung oder alternativ zu den zuvor beschriebenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel A ein Tensid der allgemeinen Formel R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R² enthalten, in der

- R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen;

[0076] Im Hinblick auf seine Klarspülwirkung, insbesondere in Kombination mit den weiter oben beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymeren, wird ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel R₁-O-(CH₂CH₂O)_n-R₃-(OCH₂CH₂)_m-O-R₂ besonders bevorzugt, bei welchem R₁ und R₂ für 2-Hydroxydecylether und R₃ für -CH(C₆H₁₃)-CH₂- oder -CH(C₈H₁₇)-CH₂- steht und n+m mindestens 15 beträgt.

[0077] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 12 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 8,0 Gew.-%.

[0078] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 8

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 9

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50

(fortgesetzt)

Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Sauerstoffbleichmittel	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase ³⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril				

[0079] Das Reinigungsmittel B enthält neben dem Lösungsmittel Wasser als wesentlichen Bestandteil 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoffbleichmittel. Bevorzugt werden anorganische Peroxyverbindungen, doch sind prinzipiell auch organische Peroxyverbindungen, insbesondere Peroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, geeignet. Als bevorzugte Peroxycarbonsäure sind auch Imidoperoxycarbonsäuren, vor allem Phthalimidoperoxycarbonsäuren und insbesondere die Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP) zu nennen. Als anorganische Peroxyverbindungen kommen beispielsweise Salze der Peroxyschwefelsäuren, insbesondere Peroxomonsulfat- und Peroxodisulfat-Salze, vor allem aber Wasserstoffperoxid und solche Verbindungen in Betracht, die in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen. Beispiele solcher Wasserstoffperoxid freisetzender Verbindungen sind insbesondere die Perborate, vor allem Natriumperboratmonohydrat und Natriumperborattetrahydrat sowie Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an anorganische Verbindungen, insbesondere die Additionsverbindung aus Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid, die auch als Percarbonat bezeichnet wird, sowie gegebenenfalls auch Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, beispielsweise Harnstoff oder Natriumcitrat. Besonders bevorzugt werden Wasserstoffperoxid sowie die Perborate und Natriumpercarbonat. Die Einsatzmenge der Oxidationsmittel richtet sich nach deren Aktivsauerstoffgehalt, der wiederum vom Molekulargewicht des Oxidationsmittels abhängt. So beträgt der Aktivsauerstoffgehalt in Wasserstoffperoxid beispielsweise 47 %, während er in Natriumperborattetrahydrat 10,4 % beträgt.

[0080] Besonders bevorzugt wird der Einsatz von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffbleichmittel. Erfindungsgemäße bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel B als Sauerstoffbleichmittel Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.

[0081] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 10

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97

Tabelle 11

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0

EP 2 494 022 B1

(fortgesetzt)

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
5	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
	Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0
10	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
15	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				70 bis 97

Tabelle 12

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
20	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
25	Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
30	Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				70 bis 97

Tabelle 13

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
35	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35
40	Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10
	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
45	Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
50	Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
				70 bis 97
55	¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase ³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan ⁴⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril			

[0082] Die Anzahl der in dem Reinigungsmittel B enthaltenen reinigungsaktiven Wirkstoffe ist vorzugsweise begrenzt

und beträgt nicht mehr als 5, bevorzugt nicht mehr als 4 und insbesondere nicht mehr als 3. Einer der in Bezug auf die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel mit Vorzug in dem Reinigungsmittel B eingesetzten Aktivstoffe sind die bereits weiter oben beschriebenen Phosphonate. Der Gewichtsanteil dieser Phosphonate am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise 0,01 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 4,0 Gew.-%.

[0083] Erfindungsgemäß bevorzugte Reinigungsmittel B enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht, neben Wasser und Sauerstoffbleichmittel maximal 8,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 2,0 Gew.-% und insbesondere maximal 1,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe. Das Reinigungsmittel B enthält vorzugsweise insbesondere keine Enzyme.

[0084] Der Wassergehalt des Reinigungsmittels B beträgt vorzugsweise 55 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 98 Gew.-% und insbesondere 70 bis 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B.

[0085] Die Zusammensetzung einiger bevorzugter erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 14

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 15

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0

EP 2 494 022 B1

(fortgesetzt)

Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 16

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35	10 bis 30
Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10	1,2 bis 8,0
Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 10
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ³⁾	0,01 bis 3,0	0,01 bis 2,0	0,01 bis 1,0	0,01 bis 1,0
Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12	2,0 bis 8,0
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 17

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5				
Gerüststoff	10 bis 55	10 bis 45	15 bis 40	20 bis 30
Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10	2,0 bis 8,0
Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20	1,0 bis 15
Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55	26 bis 50
Bleichmittel	--	--	--	--
Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0				
Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30	2,0 bis 20
Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0	0,2 bis 4,0
Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98	70 bis 97
Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 1,0
Enzyme	--	--	--	--

Tabelle 18

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
5	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35
	Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10
10	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
	Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
15	Bleichmittel	--	--	--
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
	Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
20	Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0
	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
	Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0
25	Enzyme	--	--	--

Tabelle 19

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 Gew.-%]	Rezeptur 3 Gew.-%]	Rezeptur 4 Gew.-%]
30	Reinigungsmittel A; pH (20°C) 6,5 bis 8,5			
	Kaliumtripolyphosphat	5,0 bis 40	5,0 bis 40	7,0 bis 35
	Phosphonat	0,8 bis 12	0,8 bis 12	1,0 bis 10
35	Sulfopolymer ¹⁾	0,1 bis 15	0,1 bis 15	1,0 bis 12
	Enzymzubereitung ²⁾	0,2 bis 12	0,2 bis 12	0,5 bis 10
	Bleichaktivator ⁴⁾	0,1 bis 25	0,5 bis 20	0,5 bis 20
	Nichtionisches Tensid	0,1 bis 20	0,5 bis 15	1,0 bis 12
40	Wasser	20 bis 70	22 bis 60	24 bis 55
	Bleichmittel	--	--	--
	Reinigungsmittel B; pH (20°C) 4,0 bis 7,0			
45	Wasserstoffperoxid	0,2 bis 40	1,0 bis 30	1,0 bis 30
	Phosphonat	0,01 bis 8,0	0,01 bis 8,0	0,1 bis 6,0
	Wasser	50 bis 99	60 bis 98	60 bis 98
	Rest	≤ 8,0	≤ 4,0	≤ 2,0
50	Enzyme	--	--	--
55	¹⁾ Copolymer, umfassend i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e), Sulfonsäuregruppenhaltige Monomer(e) und nichtionische Monomer(e). ²⁾ Amylase, Protease bzw. Amylase, Protease und Lipase ³⁾ Übergangsmetallkatalysator des Mangan ⁴⁾ N-Acetyl-caprolactam und/oder 4-Morpholincarbonitril			

[0086] Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in

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

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

[0087] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden.

[0088] Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Kurzspülprogrammen. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren eine Zeitdauer von 70 Minuten, vorzugsweise 60 Minuten und insbesondere 45 Minuten nicht überschreiten.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche, voneinander getrennte flüssige Reinigungsmittel A und B der Zusammensetzung:

A:

- 10 bis 55 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 15 Gew.-% Enzymzubereitung(en);
- 0,001 bis 30 Gew.-% Bleichaktivator
- 20 bis 70 Gew.-% Wasser; und

B:

- 50 bis 99,9 Gew.-% Wasser;
- 0,1 bis 50 Gew.-% Sauerstoff-Bleichmittel
- maximal 8,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe

dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Reinigungsmittel A und B einen pH-Wert (20°C) unterhalb 9 aufweisen.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel A Calcium-komplexierende Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, der Phosphonate und/oder der Citrate, vorzugsweise in Mengen von 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel A Enzyme aus der Gruppe der Amylasen, Proteasen und/oder Lipasen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 8,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der Übergangsmetallkatalysatoren des Mangans, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise,

0,01 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, enthält.

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel A Bleichaktivator aus der Gruppe N-Acetyl-caprolactam und 4-Morpholincarbonitril, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 15 Gew.-% enthält.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel B als Sauerstoffbleichmittel Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel B Phosphonate, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere von 0,2 bis 4,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, enthält.
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel B, bezogen auf sein Gesamtgewicht, neben Wasser und Sauerstoffbleichmittel vorzugsweise maximal 4,0 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 2,0 Gew.-% und insbesondere maximal 1,0 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthält.
9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6,5 und 8,5, vorzugsweise zwischen 7 und 8 aufweist.
10. Maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Claims

1. An automatic dishwasher detergent, comprising a packaging means and two liquid cleaning agents A and B that are present in this packaging means and separated from one another, which cleaning agents are of the composition:

A:

- from 10 to 55 wt.% builder(s);
- from 0.1 to 15 wt.% enzyme preparation(s);
- from 0.001 to 30 wt.% bleach activator;
- from 20 to 70 wt.% water; and

B:

- from 50 to 99.9 wt.% water;
- from 0.1 to 50 wt.% oxygen bleaching agent;
- at most 8.0 wt.% further ingredients,

characterized in that the liquid cleaning agents A and B have a pH (20 °C) of less than 9.

2. The automatic dishwasher detergent according to claim 1, **characterized in that** the cleaning agent A contains calcium-complexing builders from the group of phosphates, phosphonates and/or citrates, preferably in amounts of from 10 to 45 wt.%, more preferably from 15 to 40 wt.%, and in particular from 20 to 30 wt.%, in each case based on the total weight of the cleaning agent A.
3. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent A contains enzymes from the group of amylases, proteases and/or lipases, preferably in amounts of from 0.2 to 12 wt.%, more preferably from 0.5 to 10 wt.%, and in particular from 2.0 to 8.0 wt.%, in each case based on the

total weight of the cleaning agent A.

4. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent A contains bleach activator from the group of transition metal catalysts, preferably from the group of transition metal catalysts of manganese, preferably in amounts of from 0.01 to 3.0 wt.%, more preferably from 0.01 to 2.0 wt.%, and in particular from 0.01 to 1.0 wt.%, in each case based on the total weight of the cleaning agent A.
5. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent A contains bleach activator from the group of N-acetyl-caprolactam and 4-morpholine carbonitrile, preferably in amounts of from 0.1 to 25 wt.%, preferably from 0.5 to 20 wt.%, and in particular from 1.0 to 15 wt.%.
6. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent B contains hydrogen peroxide as the oxygen bleaching agent, preferably in amounts of from 0.2 to 40 wt.%, more preferably from 1.0 to 30 wt.%, and in particular from 2.0 to 20 wt.%, in each case based on the total weight of the cleaning agent B.
7. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent B contains phosphonates, preferably in amounts of from 0.01 to 8.0 wt.%, more preferably from 0.1 to 6.0 wt.%, and in particular from 0.2 to 4.0 wt.%, in each case based on the total weight of the cleaning agent B.
8. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent B contains, based on the total weight thereof, in addition to water and oxygen bleaching agent, preferably at most 4.0 wt.%, particularly preferably at most 2.0 wt.%, and in particular at most 1.0 wt.%, of further ingredients.
9. The automatic dishwasher detergent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the washing or cleaning agent A has a pH (20 °C) of between 6.5 and 8.5, preferably between 7 and 8.
10. An automatic dishwashing method using an automatic dishwasher detergent according to one of claims 1 to 9.

Revendications

1. Détergent pour lave-vaisselle, comprenant un moyen d'emballage et deux agents de nettoyage liquides A et B, séparé l'un de l'autre, se trouvant dans ce moyen d'emballage, de composition :

A :

- 10 à 55 % en poids d'un ou plusieurs adjuvant(s) ;
- 0,1 à 15 % en poids d'une ou plusieurs préparation(s) enzymatique(s) ;
- 0,001 à 30 % en poids d'activateur de blanchiment
- 20 à 70 % en poids d'eau ; et

B :

- 50 à 99,9 % en poids d'eau ;
- 0,1 à 50 % en poids d'agent de blanchiment oxygéné
- maximum 8,0 % en poids d'autres ingrédients

caractérisé en ce que les détergents liquides A et B ont un pH (20 °C) inférieur à 9.

2. Détergent pour lave-vaisselle selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage A contient des adjuvants complexant le calcium issus de l'ensemble constitué des phosphates, des phosphonates et/ou des citrates, de préférence dans des quantités de 10 à 45 % en poids, de manière davantage préférée de 15 à 40 % en poids et en particulier de 20 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage A respectivement.
3. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage A contient des enzymes issues de l'ensemble constitué des amylases, protéases et/ou lipases, de préférence

dans des quantités de 0,2 à 12 % en poids, de manière davantage préférée de 0,5 à 10 % en poids et en particulier de 2,0 à 8,0 % en poids, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage A respectivement.

- 5 4. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage A contient un activateur de blanchiment issu de l'ensemble constitué des catalyseurs de métaux de transition, de préférence de l'ensemble constitué des catalyseurs de métaux de transition du manganèse, de préférence dans des quantités de 0,01 à 3,0 % en poids, de manière davantage préférée de 0,01 à 2,0 % en poids et en particulier de 0,01 à 1,0 % en poids, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage A respectivement.
- 10 5. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage A contient un activateur de blanchiment issu de l'ensemble comprenant le N-acétyl-caprolactame et le 4-morpholinecarbonitrile, de préférence dans des quantités de 0,1 à 25 % en poids, de manière davantage préférée de 0,5 à 20 % en poids et en particulier de 1,0 à 15 % en poids.
- 15 6. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage B contient, comme agent de blanchiment oxygéné, du peroxyde d'hydrogène, de préférence dans des quantités de 0,2 à 40 % en poids, de manière davantage préférée de 1,0 à 30 % en poids et en particulier de 2,0 à 20 % en poids, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage B respectivement.
- 20 7. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage B contient des phosphonates, de préférence dans des quantités de 0,01 à 8,0 % en poids, de manière davantage préférée de 0,1 à 6,0 % en poids et en particulier de 0,2 à 4,0 % en poids, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage B respectivement.
- 25 8. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage B contient, par rapport à son poids total, en plus de l'eau et de l'agent de blanchiment oxygéné, de préférence 4,0 % en poids maximum, de manière particulièrement préférée 2,0 % en poids maximum et en particulier 1,0 % en poids maximum d'autres ingrédients.
- 30 9. Détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le produit de lavage ou de nettoyage A a un pH (20 °C) compris entre 6,5 et 8,5, de préférence entre 7 et 8.
- 35 10. Procédé de lavage de la vaisselle en machine utilisant un détergent pour lave-vaisselle selon l'une des revendications 1 à 9.

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007025666 A2 [0008]