

(19)



(11)

EP 3 599 269 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.2020 Patentblatt 2020/05

(51) Int Cl.:
C11D 3/04 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/00** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19186480.0**

(22) Anmeldetag: **16.07.2019**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **23.07.2018 DE 102018212204**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Kurth, Oliver**
40764 Langenfeld (DE)
• **Kreis, Michael**
51377 Leverkusen (DE)
• **Doering, Thomas**
41540 Dormagen (DE)
• **Cappleman, Robert Stephen**
47119 Duisburg (DE)

(54) **REINIGUNGSMITTEL MIT SCHUTZ VOR GLASKORROSION**

(57) Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere das maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend mindestens eine wasserarme, bevorzugt im wesentlichen wasserfreie gelförmige Phase, welche mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, bevorzugt Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, enthält.

EP 3 599 269 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere das maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend mindestens eine wasserarme, bevorzugt im wesentlichen wasserfreie gelförmige Phase, welche ein wasserlösliches Zinksalz, bevorzugt Zinkchlorid, Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, enthält.

[0002] Bei der Formulierung von Reinigungsmitteln, bevorzugt von Geschirrspülmittel, insbesondere von maschinelle Geschirrspülmittel, werden insbesondere zweiwertige Metallsalze, wie Bismuth- oder Zinksalze zur Verhinderung von Schäden an Gläsern (Glaskorrosion) eingesetzt. Die Patentanmeldung EP 1797166 beschreibt beispielsweise wasserhaltige Zusammensetzungen, die neben mehrwertigen Metallverbindungen mindestens 8 Gew.-% eines nichtionischen Tensids mit einem Trübungspunkt von weniger als 32 °C beinhalten.

[0003] Wasch- oder Reinigungsmittel liegen üblicherweise in fester Form (beispielsweise als Tabletten) oder in flüssiger Form (oder auch als fließendes Gel) vor. Insbesondere flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel erfreuen sich dabei zunehmender Beliebtheit beim Verbraucher. Vorportionierte Angebotsformen sind bei den Verbrauchern wegen der leichteren Dosierung beliebt. Dabei sind vorportionierte fließende Gele häufig problematisch, weil sie, beispielsweise wenn in Ein- oder Mehrkammerbeutel konfektioniert zu Leckagen neigen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, die sich einfach und kosteneffizient produzieren lassen.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft somit Reinigungsmittel, umfassend eine wasserarme, bevorzugt im wesentlichen wasserfreie gelförmige Phase, welche mindestens ein wasserlösliches Zinksalz enthält.

[0006] Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz ist wasserlöslich, das bedeutet, es in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, ZinkPCA (Zink-5-oxopyrrolidine-2-carboxylate), Zinkbenzoat, Zinkchlorid, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat.

[0007] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als wasserlösliches Zinksalz Zinkchlorid, Zinkacetat oder Zinksulfat, insbesondere wasserfreies Zinksalz (Anhydrat), besonders bevorzugt Zinkacetat (Anhydrat), eingesetzt.

[0008] Das Zinksalz ist in der Gelphase vorzugsweise in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2,4 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gelphase.

[0009] Zinksalze können darüber hinaus auch in einer ggf. vorhandenen festen Phase enthalten sein. In diesem Fall ist das Zinksalz in erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0010] Neben der Wirkung solcher Zinksalze als Glaskorrosionsinhibitoren wurde überraschend gefunden, dass die Anwesenheit von Zinksalzen in der Gelphase zur Stabilisierung des Gels sowie zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit beiträgt. Als nachteilig erweist sich insbesondere, wenn das Gel innerhalb kurzer Zeit nach Herstellung nicht mehr verarbeitbar ist. Wird das Gel innerhalb kurzer Zeit nach Herstellung zu viskos, kann es nicht mehr in üblicher Weise dosiert werden. Weiterhin wird auch häufig eine Vergilbung des Gels beobachtet, die dem Endverbraucher optisch missfällt und dazu führt, dass dieser das Produkt als "nicht mehr frisch" bzw. "nicht mehr gebrauchbar" wahrnimmt. Das bedeutet für den Produktionsprozess, dass das Gel nur in kleinen Mengen und in kleinen Zeitintervallen frisch angesetzt werden muss, um eine Abfüllung des Gels in das Produkt noch zu gewährleisten. Insbesondere wird das Zeitfenster, in dem die Gelphase verarbeitbar ist (Standzeit), durch die Zugabe des Zinksalzes deutlich verlängert.

[0011] Ein Vorteil der Erfindung ist, dass die Gelansätze eine längere Standzeit aufweisen und somit ein entsprechendes Reinigungsmittel kosteneffizienter und ressourcenschonender produziert werden kann.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich trotz verlängerter Standzeit durch die Zugabe von Zinksalz die Verfestigungszeit nach Dosierung des Gels in das Produkt, z.B. in den Pouch nicht negativ verändert. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich Bismuthsalze nicht in erfindungsgemäße wasserarme Formulierungen einarbeiten lassen.

[0013] Unter einer gelförmigen Phase, im weiteren auch Gelphase genannt, ist erfindungsgemäß eine Zusammensetzung/Phase zu verstehen, welche ein intern strukturierendes Netzwerk aufweist. Dieses intern strukturierende (räumliche) Netzwerk wird durch die Dispersion eines festen, aber verteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen und/oder Gelbildner, in mindestens einer Flüssigkeit (die mindestens eine Flüssigkeit ist flüssig bei 20 °C) gebildet. Solche Gelphasen verhalten sich thermoreversibel.

[0014] Diese Gelphase kann beispielsweise fließfähig sein oder formstabil. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die gel-

förmige Phase allerdings bei Raumtemperatur formstabil. Bei der Herstellung wird der Gelbildner, bevorzugt Xanthan, Gelatine oder Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise organischem Lösungsmittel, vorzugsweise einem oder mehreren mehrwertigen Alkohol(en) in Kontakt gebracht. Hierdurch erhält man eine fließfähige Mischung, welche in eine gewünschte Form gebracht werden kann. Nach einem gewissen Zeitraum erhält man eine Gelphase, die in der vorgegebenen Form bleibt, also formstabil ist. Dieser Zeitraum, die Erstarrungszeit, beträgt vorzugsweise 15 Minuten oder weniger, vorzugsweise 10 Minuten oder weniger, besonders bevorzugt 5 Minuten oder weniger. Dabei gibt die wenigstens eine Gelphase auf Druck nach, verformt sich hierdurch jedoch nicht, sondern kehrt nach Wegfall des Drucks in den Ausgangszustand zurück. Die wenigstens eine Gelphase ist vorzugsweise elastisch, insbesondere linear-elastisch.

[0015] Die wenigstens eine Gelphase ist bevorzugt ein Formkörper. Ein Formkörper ist ein einzelner Körper, der sich in seiner aufgeprägten Form selbst stabilisiert. Dieser formstabile Körper wird aus einer Formmasse (z.B. eine Zusammensetzung) dadurch gebildet, dass diese Formmasse gezielt in eine vorgegebene Form gebracht wird, z.B. durch Gießen einer flüssigen Zusammensetzung in eine Gussform und anschließendem Aushärten der flüssigen Zusammensetzung, z.B. im Rahmen eines Sol-Gel-Prozesses.

[0016] An Formulierungen der wenigstens einen Gelphase werden bestimmte Mindestanforderungen gestellt. So muss, wie bereits ausgeführt, die Gelphase innerhalb einer möglichst kurzen Zeit erstarren. Lange Erstarrungszeiten würden zu einer langen Produktionsdauer und damit zu hohen Kosten führen. Erfindungsgemäß bedeutet Erstarrungszeit der Zeitraum, innerhalb dessen bei der Herstellung die wenigstens eine Gelphase von einem fließfähigen in einen bei Raumtemperatur nicht-fließfähigen, formstabilen Zustand übergeht. Unter Raumtemperatur ist dabei eine Temperatur von 20 °C zu verstehen.

[0017] Die wenigstens eine Gelphase ist bevorzugt eine feste Gelphase. Sie ist dabei schnittfest. Sie kann beispielsweise mit einem Messer nach der Erstarrung geschnitten werden, ohne dass sie, außer dem durchgeführten Schnitt, weiter zerstört wird.

[0018] Die wenigstens eine Gelphase ist zudem vorzugsweise transluzent (durchscheinend) oder transparent, wodurch sich ein guter optischer Eindruck ergibt. Bevorzugt liegt die Transmission der Gelphase (ohne Farbstoff) in einem Bereich zwischen 100 % und 20 %, zwischen 100 % und 30 %, insbesondere zwischen 100 % und 40 %. Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit (Transmission) wurde die Durchgängigkeit in % bei 600 nm gegen Wasser als Referenz bei 20 °C ermittelt. Die Masse wurde dafür in die vorgesehenen 11 mm Rundküvetten gegossen und nach 12 h Lagerzeit bei Raumtemperatur in einem LICO 300 Farbmesssystem nach Lange vermessen.

[0019] Die wenigstens eine Gelphase ist wasserarm. Wasserarm im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet das geringe Mengen an Wasser zur Herstellung der wenigstens einen Gelphase eingesetzt werden können. Der Anteil an Wasser in der Gelphase beträgt insbesondere 20 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 15 Gew.-% oder weniger, besonders 12 Gew.-%, oder weniger, insbesondere zwischen 10 und 5 Gew.-%. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Gelphase. Das hat den Vorteil, dass die geringen Mengen Wasser in Kombination PVOH struktur- bzw. gelbildend wirken können.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die wenigstens eine Gelphase im Wesentlichen wasserfrei. Dies bedeutet, dass die Gelphase bevorzugt im Wesentlichen frei von Wasser ist. "Im Wesentlichen frei" bedeutet hier, dass in der Gelphase geringe Mengen an Wasser enthalten sein können. Dieses Wasser kann beispielsweise durch ein Lösungsmittel oder als Kristallwasser oder auf Grund von Reaktionen von Bestandteilen der Phase miteinander in die Phase eingebracht werden. Es wird jedoch bevorzugt nur geringe Mengen, insbesondere kein Wasser als Lösungsmittel zur Herstellung der Gelphase eingesetzt. Der Anteil an Wasser in der Gelphase beträgt in dieser Ausführungsform 4,9 Gew.-% oder weniger, 4 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger, besonders 0,5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,1 Gew.-% oder 0,05 Gew.-% oder weniger. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0021] Es ist daher es besonders bevorzugt, dass das wasserlösliche Zinksalz in der Gelphase in Form eines wasserfreien Zinksalzes, insbesondere wasserfreies Zinksulfat oder Zinkacetat, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat eingesetzt wird.

[0022] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0023] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Bleichkatalysator" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichkatalysator, d.h. dass

eine Art von Bleichkatalysator oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichkatalysatoren gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0024] Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

[0025] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung bzw. Phase.

[0026] Weiterhin muss die Gelphase lagerstabil sein, und zwar bei üblichen Lagerbedingungen. Die erfindungsgemäße Gelphase ist Bestandteil eines Reinigungsmittels. Reinigungsmittel werden in einem Haushalt üblicherweise über einen gewissen Zeitraum gelagert. Die Lagerung erfolgt üblicherweise in der Nähe der Wasch- bzw. Spülmaschine. Für eine solche Lagerung sollte die Gelphase stabil sein. Somit sollte die Gelphase insbesondere auch nach einer Lagerzeit von beispielsweise 4 bis 12 Wochen, insbesondere 10 bis 12 Wochen oder länger bei einer Temperatur von bis zu 40°C, besonders bei 30 °C, insbesondere bei 25 °C oder bei 20 °C stabil sein und sich in dieser Zeit nicht verformen oder sonst wie in der Konsistenz ändern.

[0027] Liegen die Gelphase und eine feste, insbesondere eine Pulverphase in direktem Kontakt miteinander vor, dringt die Gelphase in der Lagerzeit von 4 Wochen bei 25 °C bevorzugt maximal 1 mm in die Zwischenräume der unmittelbar unterliegenden Pulverphase ein.

[0028] Nachteilig wäre eine Volumenänderung oder Schrumpfung während der Lagerung, da hierdurch die Akzeptanz des Produktes beim Verbraucher gering wäre. Auch ein Austritt von Flüssigkeit oder das Ausschwitzten von Bestandteilen aus der Gelphase ist unerwünscht. Auch hier ist zum einen der optische Eindruck von Relevanz. Durch den Austritt von Flüssigkeit, wie beispielsweise Lösungsmittel, kann die Stabilität der Gelphase beeinflusst werden, so dass die Bestandteile nicht mehr stabil enthalten sind und dadurch auch die Wasch- bzw. Reinigungswirkung beeinflusst werden kann.

[0029] Besonders bevorzugt enthalten Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase.

[0030] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, welche als Reinigungsmittelportionen, die bevorzugt die für einen Reinigungsgang notwendigen Aktivstoffe enthalten, konfektioniert sind, als Gesamtmenge der wasserlöslichen Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, in der Reinigungsmittelportion, bevorzugt 0,0004 bis 0,5 g, bevorzugt 0,001 bis 0,2 g, insbesondere 0,02 bis 0,06 g.

[0031] Das bedeutet, dass die einzelne Reinigungsmittelportion, welche zur Durchführung eines einzelnen Reinigungsgangs genutzt wird, insbesondere in einen Reinigungsgang einer maschinellen Geschirrspülmaschine gegeben wird, 0,0005 bis 1 g, bevorzugt 0,01 bis 0,5 g, insbesondere 0,02 bis 0,06 g der wasserlöslichen Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat enthält.

[0032] Besonders bevorzugt enthält eine einzelne erfindungsgemäße Reinigungsmittelportion, die insbesondere in einen Reinigungsgang einer maschinellen Geschirrspülmaschine gegeben wird, 0,001 bis 0,5 g, insbesondere 0,02 bis 0,05 g wasserlösliche Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel in der gelförmigen Phase (Gelphase) einen Gelbildner, bevorzugt ausgewählt aus Gelatine, Xanthan und/oder Polyvinylalkohol, insbesondere Gelatine oder Polyvinylalkohol, besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, in einer Menge von 4 bis 40, insbesondere von 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 7 bis 24 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 22 Gew.-%, insbesondere beispielsweise 14 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase.

[0034] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase PVOH (Polyvinylalkohol) und/oder deren Derivate. Polyvinylalkohole sind thermoplastische Kunststoffe, die als weißes bis gelbliches Pulver meistens durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden. Polyvinylalkohol (PVOH) ist beständig gegen fast alle wasserfreien organischen Lösemittel. Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einer Molmasse von 30.000 bis 60.000 g/mol. Als Derivate des PVOH sind im Sinne der Erfindung bevorzugt Copolymere von Polyvinylalkohol mit anderen Monomeren, insbesondere Copolymer mit anionischen Monomeren. Als anionische Monomere sind bevorzugt geeignet Vinylensäure, Alkylacrylate, Maleinsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylfumarat (insbesondere Monomethylfumarat), Dialkylfumarat (insbesondere Dimethylfumarat), Fumar-

säureanhydrid, Itaconsäure und deren Derivate, insbesondere Monomethylitaconat, Dialkylitaconat, Dimethylitaconat, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure (Methylmaleinsäure) und deren Derivate, Monoalkylcitraconsäure (insbesondere Methylcitraconat), Dialkylcitraconsäure (Dimethylcitraconat), Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäure (Methylfumarsäure) und deren Derivate, Monoalkylmesaconat, Dialkylmesaconat, Mesaconsäureanhydrid, Glutaconsäure und deren Derivate, Monoalkylglutaconat, Dialkylglutaconat, Glutaconsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure, Ethylensulfonsäure, 2-Acrylamido-1-methylpropansulfonsäure, 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Sulfoethylacrylat sowie deren Kombinationen sowie die Alkalimetallsalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere. Besonders bevorzugt sind als Derivate von PVOH solche, die ausgewählt sind aus Copolymeren von Polyvinylalkohol mit einem Monomer insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, und deren Kombinationen, sowie die Alkalisalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere. Für die geeigneten Molmassen gilt das für Polyvinylalkohole selbst angegebenen Werte. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine Gelphase einen Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate, bevorzugt Polyvinylalkohol, umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0035] Besonders bevorzugt sind Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) und Hydrolysegraden von 80 bis 99 Mol%, bevorzugt von 85 bis 90 Mol%, insbesondere von 87 bis 89 Mol%, beispielsweise 88 Mol% aufweisen, die dementsprechend noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen enthalten.

[0036] PVOH Pulver, mit den vorstehend genannten Eigenschaften, welche zum Einsatz in der wenigstens einen Gelphasen geeignet sind, werden beispielsweise unter der Bezeichnung Mowiol® oder Poval® von Kuraray vertrieben. Geeignet ist z.B. auch Exceval® AQ4104 von Kuraray. Besonders geeignet sind Mowiol C30, die Poval® Qualitäten, insbesondere die Qualitäten 3-83, 3-88, 6-88, 4-85, und besonders bevorzugt 4-88, ganz besonders bevorzugt Poval 4-88 S2 sowie Mowiol® 4-88 von Kuraray.

[0037] Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Kettogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexbildung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

[0038] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass PVOH besonders geeignet sind, Gelphasen herzustellen, die den oben gezeigten Anforderungen genügen. Besonders bevorzugt ist daher wenigstens eine Gelphase, die neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat PVOH sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol aufweist. Besonders bevorzugt weist die wenigstens eine Gelphase PVOH und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol auf.

[0039] Erfindungsgemäß umfasst die wenigstens eine Gelphase mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, PVOH und/oder dessen Derivate in einem Anteil von etwa 4 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 24 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 8 Gew.-% bis 22 Gew.-%. Deutlich geringere Anteile an PVOH, führen nicht zur Ausbildung einer stabilen Gelphase. Die Werte sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0040] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine Gelphase PVOH (Polyvinylalkohol). Diese somit hergestellten Gelphasen sind besonders hochschmelzend, formstabil (auch bei 40 °C) und verändern ihre Form auch bei Lagerung nicht oder nur unwesentlich. Insbesondere sind sie auch wenig reaktiv im Hinblick auf eine direkte negative Wechselwirkung mit Bestandteilen des körnigen Gemenges, insbesondere der Pulverphase. PVOH kann insbesondere auch ohne Schwierigkeiten wasserarme bzw. wasserfreie Gelphasen erzeugen. Bei der Verwendung von PVOH als Polymer für die wenigstens eine Gelphase ergeben sich bei 110-120 °C dünnflüssige Schmelzen, die dadurch besonders leicht verarbeitet werden können, insbesondere kann das Einfüllen der Gelphase in die wasserlösliche Umhüllung schnell und genau vorgenommen werden, ohne dass ein Verkleben stattfindet oder die Menge ungenau dosiert wird. Des Weiteren haften diese Gelphasen besonders gut an der wasserlöslichen Umhüllung, insbesondere, wenn diese aus ebenfalls aus PVOH hergestellt ist. Dies ist auch optisch von Vorteil. Durch die schnelle Verfestigung der wenigstens einen Gelphase mit PVOH kann die Weiterverarbeitung der Gelphasen besonders schnell erfolgen. Weiterhin ist die gute Löslichkeit der erzeugten Gelphasen für die Gesamtlöslichkeit des Reinigungsmittels besonders günstig. Außerdem sind Gelphasen mit solch kurzen Verfestigungszeiten vorteilhaft, damit die darauf dosierte wenigstens eine feste Phase, umfassend körnige Menge, insbesondere Pulver, nicht in das noch nicht völlig erstarrte oder zu weiche Gel einsinkt. Dies führt optisch zu wenig ansprechenden Reinigungsmittelportionen.

[0041] Insbesondere bei den erfindungsgemäßen mehrphasigen Einmalportionen mit mindestens einer festen Phase ist es wichtig, dass die wenigstens eine Gelphase formstabil ist, damit möglichst wenig Interaktionen zwischen der festen

und der Gelphase stattfinden können. Umfasst die wenigstens eine Gelphase neben PVOH weiterhin Gelatine, wird die Zähigkeit der Gelphase in der Herstellung erhöht.

[0042] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die in der gelförmigen Phase mindestens ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ausgewählt ist aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole und/oder Mischungen daraus, enthalten.

[0043] Die wenigstens eine Gelphase umfasst bevorzugt wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. Der wenigstens eine mehrwertige Alkohol ermöglicht neben der Herstellung von fließfähigen Gelphasen auch die Herstellung einer formstabilen, nicht-fließfähigen Gelphase innerhalb einer kurzen Erstarrungszeit, die innerhalb von 15 min oder weniger, insbesondere von 10 min oder weniger. Mehrwertige Alkohole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, in denen zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt sind. Dabei sind die OH-Gruppen an jeweils verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden. Ein Kohlenstoffatom weist keine zwei OH-Gruppen auf. Dies steht im Unterschied zu (einfachen) Alkoholen, bei welchen in Kohlenwasserstoffen nur ein Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Mehrwertige Alkohole mit zwei OH-Gruppen werden als Alkandiole bezeichnet, mehrwertige Alkohole mit drei OH-Gruppen als Alkantriole. Ein mehrwertiger Alkohol entspricht damit der allgemeinen Formel $[KW](OH)_x$, wobei KW für einen Kohlenwasserstoff steht, der linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert ist. Eine Substituierung kann beispielsweise mit-SH oder -NH- Gruppen erfolgen. Bevorzugt ist KW ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, unsubstituierter Kohlenwasserstoff. KW umfasst dabei wenigstens zwei Kohlenstoffatome. Der mehrwertige Alkohol umfasst 2, 3 oder mehr OH-Gruppen ($x=2, 3, 4 \dots$), wobei an jedem C-Atom des KW lediglich eine OH-Gruppe gebunden ist. Besonders bevorzugt umfasst KW 2 bis 10, also 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 Kohlenstoffatome. Eingesetzt werden können insbesondere mehrwertige Alkohole mit $x=2, 3$ oder 4 (beispielsweise z.B. Pentaerythrit mit $x=4$). Bevorzugt ist $x=2$ (Alkandiol) und/oder $x=3$ (Alkantriol).

[0044] Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase wenigstens ein Alkantriol und/oder wenigstens ein Alkandiol, insbesondere wenigstens ein C_3 - bis C_{10} -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 - bis C_{10} - Alkandiol, bevorzugt wenigstens ein C_3 - bis C_8 -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 - bis C_8 - Alkandiol, besonders wenigstens ein C_3 - bis C_6 -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 -bis C_5 - Alkandiol als mehrwertigen Alkohol. Bevorzugt umfasst sie ein Alkantriol und ein Alkandiol als wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens Gelphase daher wenigstens ein Polymer, insbesondere PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie wenigstens ein Alkandiol und wenigstens ein Alkantriol, insbesondere ein Alkantriol und ein Alkandiol. Ebenso bevorzugt ist eine Gelphase, die wenigstens ein Polymer, PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie ein C_3 - bis C_8 -Alkandiol und ein C_3 - bis C_8 - Alkantriol umfasst. Weiter bevorzugt ist eine Gelphase, die wenigstens ein Polymer, insbesondere PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie ein C_3 - bis C_5 -Alkandiol und ein C_3 - bis C_6 - Alkantriol umfasst. Erfindungsgemäß umfassen die mehrwertigen Alkohole keine Derivate, wie Ether, Ester etc. hiervon.

[0045] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei der Kombination eines entsprechenden Triols (Alkantriols) mit einem entsprechenden Diol (Alkandiol) besonders kurze Erstarrungszeit erreicht werden können. Die erhaltenen Gelphasen sind zudem transparent und weisen eine glänzende Oberfläche auf, die für einen ansprechenden optischen Eindruck des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels sorgen. Die Begriffe Diol und Alkandiol werden vorliegend synonym verwendet. Gleiches gilt für Triol und Alkantriol.

[0046] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, bevorzugt Geschirrspülmitteln, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln das mindestens eine organische Lösungsmittel in der gelförmigen Phase in Mengen von 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase, enthalten.

[0047] Die Menge an in erfindungsgemäßen Gelphasen eingesetzten mehrwertigen Alkohol oder mehrwertigen Alkoholen liegt vorzugsweise bei wenigstens 45 Gew.-%, insbesondere bei 55 Gew.-% oder mehr. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei von 45 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere von 50 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0048] Bevorzugt ist das C_3 - bis C_6 -Alkantriol Glycerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt) und/oder 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TRIS, Trishydroxymethylaminoethan) und/oder 1,3,5-Pentantriol.

[0049] Besonders bevorzugt ist das C_3 - bis C_6 -Alkantriol Glycerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt). Das C_3 - bis C_5 - Alkandiol ist beispielsweise 1,5-Pentandiol, 3-Methyl- 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol, vorzugsweise 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Kettenlänge des Diols sowie insbesondere die Stellung der OH-Gruppen Einfluss auf die Transparenz der Gelphase hat. Vorzugsweise sind daher die OH-Gruppen des Diols nicht an unmittelbar benachbarten C-Atomen angeordnet. Insbesondere befinden sich zwischen den beiden OH-Gruppen des Diols drei oder vier Kohlenstoffatome, insbesondere 3 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt ist das Diol 1,3-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit Mischungen, welche Glycerin und 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol umfassen, besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

[0050] Erfindungsgemäß werden bevorzugt zusätzlich Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in der wenigstens einen Gelphase bzw. den Gelphasen eingesetzt. Dabei werden in Kombination mit Polyvinylalkohol Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 200 und etwa 600 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 500 g/mol, insbesondere bevorzugt zwischen 350 und 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol INCI: PEG400) eingesetzt. Erfindungsgemäße Reinigungsmittelportion sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 300 bis 500 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol aufweisen.

[0051] Insbesondere ist es vorteilhaft, dass die wenigstens eine Gelphase bzw. die Gelphasen, umfassend jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%), Polyvinylalkohol und mindestens einen mehrwertigen Alkohol ggf. zusätzlich Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von etwa 200 bis 600 g/mol in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 26 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 22 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wenigstens einen Gelphase enthalten.

[0052] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Polyethylenglykolen, insbesondere von solchen mit mittleren Molmassen von 200 bis zu 600 g/mol zu der wenigstens einen Gelphase, insbesondere bei Gelphasen, umfassend Polyvinylalkohol, zu einer Beschleunigung der Verfestigungszeit der Gelphasen führt. Es können dabei Werte von wenigen Minuten und sogar unter einer Minute erreicht werden. Dies ist insbesondere für die produktionstechnischen Abläufe von großem Vorteil, da die Weiterverarbeitung der Gelphasen im verfestigten Zustand viel schneller und damit in der Regel kostengünstiger erfolgen kann. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Anwesenheit von Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in Kombination mit Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivaten entscheidend dazu beiträgt, die Erstarrungszeiten zu verringern. Ohne auf die Theorie festgelegt zu sein, wird davon ausgegangen, dass solche Polyethylenglykole, insbesondere solche mit einer Molmasse von 350 bis 450 g/mol, insbesondere um 400 g/mol die Sol-Gel-Temperatur erhöht.

[0053] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge von Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol, 10 bis 22 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0054] Eine besonders bevorzugt Gelphase umfasst daher mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (z.B. Zinkacetat-Anhydrat), PVOH, Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol und 1,3-Propandiol und Glycerin bzw. 1,1,1-Trimethylolpropan als mehrwertige Alkohole. Hier kann innerhalb einer Erstarrungszeit von 10 min oder weniger eine bei Raumtemperatur formstabile, nicht-fließfähige Konsistenz erreicht werden, die auch nach längerer Lagerzeit formstabil bleibt. Zudem ist eine entsprechende Phase transparent und weist eine glänzende Oberfläche auf. Eine besonders bevorzugt Gelphase umfasst daher Gelatine oder PVOH als Polymer und 1,3-Propandiol und Glycerin bzw. 1,1,1-Trimethylolpropan als mehrwertige Alkohole.

[0055] Umfasst die Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) ein Alkantriol, insbesondere Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, so beträgt der Anteil an Alkantriol, insbesondere Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, zwischen 3 und 75 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0056] Umfasst die Gelphase ggf. mehrere Alkantriol(e), so beträgt der Gesamtanteil an Alkantriol(en), bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, zwischen 3 und 75 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0057] Ist Glycerin als Alkantriol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an Glycerin bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0058] Ist 1,1,1-Trimethylolpropan in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,1,1-Trimethylolpropan bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0059] Ist 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0060] Sind ggf. mehrere Alkandiole in der Gelphase enthalten, beträgt der Anteil an Alkandiolen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0061] Umfasst die Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) mindestens ein Alkandiol, insbesondere

1,3-Propandiol oder 1,2-Propandiol, so beträgt der Anteil an Alkandiol, insbesondere 1,3-Propandiol oder 1,2-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%. Ist 1,3-Propandiol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%.

[0062] Bevorzugt ist eine Gelphase, die jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Ebenfalls bevorzugt ist eine Gelphase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 1,1,1-Trimethylolpropan, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Insbesondere bevorzugt ist eine Gelphase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% Glycerin, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Es hat sich gezeigt, dass in diesen Bereichen eine rasche Erstarrung bei 20 °C einer Gelphase möglich ist, die erhaltenen Phasen lagerstabil und transparent sind. Insbesondere der Anteil an Glycerin hat eine Auswirkung auf die Aushärtezeit.

[0063] Weist die erfindungsgemäße wenigstens eine Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) ein C₃- bis C₆-Alkantriol und ein C₃- bis C₅- Alkandiol auf, so beträgt deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 3:1 bis 1:2. Insbesondere beträgt das Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:1,5, bevorzugt von 1,5:1 bis 1:1,2, bevorzugt von 1,3 bis 1:1, wenn Glycerin und 1,3-Propandiol als mehrwertige Alkohole enthalten sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei diesen Gewichtsverhältnissen innerhalb kurzer Erstarrungszeiten bei 20° C von 10 Minuten oder weniger, lagerstabile, glänzende, transparente Gelphasen erhalten werden können. In Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, lässt sich bei den bevorzugt genannten Gewichtsverhältnissen, insbesondere Gewichtsverhältnissen (C₃-bis C₆-Alkantriol : C₃- bis C₅-Alkandiol) von 1,5:1 bis 1:1,2, auf Erstarrungszeiten von 5 Minuten und weniger senken.

[0064] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann zusätzlich zu den vorstehend genannten Alkanolen Triethylenglykol in der wenigstens einen Gelphase, insbesondere die vorstehend als bevorzugt beschriebenen Gelphasen enthalten sein, insbesondere, wenn diese Phase PVOH und ggf. Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol enthält. Triethylenglykol beschleunigt dabei vorteilhafterweise die Verfestigung der Gelphase(n). Außerdem führt es dazu, dass die resultierende Gelphase, wenn überhaupt, nur geringfügig, nicht beobachtbar Flüssigkeit mit der Umgebung austauscht. Dies verbessert insbesondere den optischen Eindruck der resultierenden Reinigungsmittelportionen. Besonders bevorzugt ist dabei, wenn die wenigstens eine Gelphase, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) 1,3- und/oder 1,2-Propandiol, besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Gew.-% 1,3-Propandiol, und Glycerin zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 12 Gew.-%, beispielsweise 8 bis 11 Gew.-% Triethylenglykol enthält.

[0065] Weiterhin bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase ein weiteres anionisches Polymer, insbesondere Polycarboxylate. Diese können entweder als Gerüststoffe und/oder als Verdickungspolymer wirken. Erfindungsgemäß kann die wenigstens eine Gelphase weiterhin anionische Polymere oder Copolymere mit Gerüststoffeigenschaften umfassen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um ein Polycarboxylat. Als Polycarboxylat wird vorzugsweise ein copolymeres Polyacrylat, vorzugsweise ein Sulfopolymer vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymerische Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0066] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wasserarme gelförmige Phase ein Polymer umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer.

[0067] 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 R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0068] 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.

[0069] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -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 R^4 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(CH₃)-CH₂-.

[0070] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln $H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ oder $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0071] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die gelförmige Phase ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

[0072] 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. In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, das heißt dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0073] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten. Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol⁻¹ aufweisen.

[0074] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0075] Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase weiterhin ein anionisches Copolymer, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere
- iii) nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere

eingesetzt wird.

[0076] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0077] 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 -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäu-

repentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, *N*-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, *N*-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, *N*-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelauryl ester, Methacrylsäurelauryl ester, *N*-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearyl ester, Methacrylsäurestearyl ester, *N*-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und *N*-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen, insbesondere Acrylsäure, Ethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

[0078] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass auch PVOH und/oder dessen Derivate zusammen mit anionischen Polymeren oder Copolymeren, insbesondere mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren, zur Ausbildung von Gelphasen mit unempfindlichen Oberflächen führt. Entsprechende Oberflächen können vom Endverbraucher berührt werden, ohne dass Material an den Händen haften bleibt. Auch in einer Verpackung findet kein Materialabtrag statt. Bevorzugt umfasst daher die Gelphase somit PVOH, Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, mindestens einen mehrwertigen Alkohol und ein anionisches Copolymer/Polymer. Der Anteil am anionischen Polymer beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, beispielsweise 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase. Sulfopolymere, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, sorgen zudem für einen hervorragenden Glanz der Oberfläche. Zudem bleiben auch Fingerabdrücke nicht erhalten. Daher beträgt der Anteil an Sulfopolymeren, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, insbesondere an den genannten Sulfopolymeren mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, beispielsweise Acusol 590, Acusol 588 oder Sokalan CP50, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gelphase. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine Gelphase daher PVOH sowie ein Sulfopolymer, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol.

[0079] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können neben den genannten Polyethylenglykolen mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol weitere Polyalkylenglykolen, insbesondere weitere Polyethylenglykole, mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 800 und 8000 in der wenigstens einen Gelphase enthalten sein. Besonders bevorzugt werden die vorstehend genannten Polyethylenglykole in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 25 bevorzugt jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase eingesetzt.

[0080] Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen als wenigstens eine Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) 8 bis 22 Gew.-% PVOH, 15 bis 40 Gew.-% 1,3-Propandiol, 20 bis 40 Gew.-% Glycerin, 5 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppenhaltiges Polyacrylat-Copolymer, und 8 bis 22 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200-600 g/mol, optional 2 bis 10 Gew.-% 1,2-Propandiol, sowie optional zusätzlich auch 2-15 Gew.-% Triethylenglykol jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase. Für eine gute Einarbeitungsfähigkeit der Zinksalze, insbesondere von Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere von Zinkacetat (z.B. in der wasserfreien Form des Salzes) in wasserarme Gelphasen, welche carboxylat- und/oder sulfonsäuregruppenhaltige Polymere aufweisen, ist es besonders bevorzugt, wenn die Menge an Zinksalz in der wasserfreien Gelphase von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, beispielsweise 0,5 Gew.-% gewählt wird.

[0081] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellem Geschirrspülmittel um eine Reinigungsmittelportion in einer wasserlöslichen Umhüllung mit einer oder mehreren Kammern/Kompartimenten. Dabei ist das Reinigungsmittel bevorzugt als Reinigungsmittelporcion konfektioniert, so dass es zur Durchführung eines Geschirrspülmaschinendurchlaufs eingesetzt wird und dabei (weitestgehend) im wesentlichen verbraucht wird.

[0082] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0083] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0084] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbe-

sondere von 40.000 bis 80.000 gmol^{-1} liegt.

[0085] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

[0087] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0088] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0089] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0090] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8720, M8630, M8312, M8440, M7062, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Weiter geeignet sind Folien, welche unter der Bezeichnung SH2601, SH2504, SH2707 oder SH2701 von Nippon Gohsei vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0091] Die wasserlösliche Umhüllung weist bevorzugt zumindest teilweise einen Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000, insbesondere solche ausgewählt aus Chininsulfat (Bitterwert = 10.000), Naringin (Bitterwert = 10.000), Saccharoseoctaacetat (Bitterwert = 100.000), Chininhydrochlorid und Mischungen daraus auf. Insbesondere ist die äußere Oberfläche der wasserlöslichen Umhüllung zumindest teilweise mit einem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet. In diesem Zusammenhang ist es insbesondere zu bevorzugen, dass die wasserlösliche Umhüllung zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 % mit dem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet ist. Das Aufbringen des Bitterstoffs mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 kann beispielsweise mittels Bedruckung, Besprühens oder Bestreichung erfolgen.

[0092] Erfindungsgemäß weist die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine kontinuierlich umlaufende Siegelnaht auf, die im Wesentlichen in einer Ebene liegt. Dies ist prozesstechnisch günstig, da für eine Umlaufende Siegelnaht, welche im Wesentlichen in einer Ebene liegt, nur ein einziger Versiegelschritt, ggf. unter Benutzung nur eines einzigen Siegelwerkzeug, notwendig ist. Die kontinuierlich umlaufende Siegelnaht führt zu einem besseren Verschluss gegenüber solchen Umhüllungen mit mehreren Siegelnähten und einer hervorragenden Dichtigkeit der Siegelnaht und damit der Umhüllung selbst. Austreten von Produkt aus der Umhüllung, z.B. auf die Oberfläche der Portion wäre nachteilig, da der Konsument dann mit dem Produkt in Kontakt käme. Genau dies soll aber bei einer Reinigungsmittelportion mit einer wasserlöslichen Umhüllung möglichst vermieden werden.

[0093] Die wasserlösliche Umhüllung kann bevorzugt aus mindestens 2 Verpackungsteilen hergestellt werden. Bevorzugt sind die mindestens zwei Verpackungsteile wasserlöslich, damit in der Geschirrspülmaschine keine Verpackungsteile zurückbleiben, die dann zu Problemen in der Geschirrspülmaschine führen können. Dabei ist es nicht notwendig, dass die mindestens zwei Verpackungsteile unterschiedlich sind. Sie können bevorzugt aus dem gleichen Material und auf die gleiche Art und Weise hergestellt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie, insbesondere um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie gleicher Zusammensetzung.

[0094] In einer weiteren Ausführungsform können die mindestens zwei Verpackungsteile aus unterschiedlichem Material, z.B. aus unterschiedlichen Folien oder aus Material mit zwei unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. warm- und kaltwasserlösliche Folie) hergestellt sein. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine wasserlösliche Folie und ein anderes Verpackungsteil, welches durch Spritzguss hergestellt wurde, kombiniert werden.

[0095] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie. Insbesondere kann diese plastische Verformung der Folie durch dem Fachmann bekannte Methoden wie Tiefziehen (mit und ohne Anlegen eines Vakuums), Blas- oder Stempelformen hergestellt werden. Insbesondere umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie, die durch Tiefziehen hergestellt wurde.

[0096] Die wenigstens eine feste Phase und die wenigstens eine Gelphase können innerhalb der wasserlöslichen Umhüllung in beliebiger Kombination zueinander angeordnet sein. So kann eine feste Phase auf oder neben einer Gelphase angeordnet sein. In dieser Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel eine feste Phase und eine Gelphase auf. Es ist auch denkbar, dass eine feste Phase von Gelphasen umgeben ist. Auch ein Einbetten einer Phase in eine andere ist erfindungsgemäß umfasst. In einer weiteren, besonders bevorzugten Anordnung liegt die Gelphase in gegossener Form, beispielsweise in Form eines Gelkerns vor, der von einer festen Phase umgeben ist. Es können auch 2 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden sein, die mit der wenigstens einen Gelphase gefüllt werden. In dieser Ausführungsform umfasst das Reinigungsmittel zwei Gelphasen, wobei die zwei Gelphasen unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0097] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind 3, 4, 5 oder 6 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden, die mit einer oder mehreren der Gelphasen gefüllt werden. Bevorzugt umfassen solche Reinigungsmittel 3, 4, 5 oder 6 oder mehr Gelphasen, wobei diese Gelphase die gleiche oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0098] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, welches zusätzlich mindestens eine feste, insbesondere partikuläre Phase sowie optional mindestens eine weitere flüssige/gelförmige oder feste Phase umfasst.

[0099] "Fest" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Zusammensetzung bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) in fester Form vorliegt. Geeignete feste Phasen sind zum einen körnige Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, wie zum Beispiel Pulver und/oder Granulate, insbesondere pulverförmige Phasen. Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind feste Zusammensetzungen/Phasen, welche eine gegenüber dem losen Pulver verstärkte Formstabilität aufweisen, beispielsweise Pulver- oder Granulatzubereitung, welche vor oder nach dem Einschließen in die Folie durch Kompression verdichtet wurden, z.B. durch Rückstellkräfte der Folie nach dem Tiefziehen oder auch direkt komprimierte Zusammensetzungen, wie Komprimat oder Tabletten. Diese mindestens eine feste Phase können in direktem Kontakt mit der gelförmigen Phase stehen. Erfindungsgemäß sind weiterhin Reinigungsmittelportionen, insbesondere Mehrkammerbeutel, bei denen die feste und die gelförmige Phase in räumlicher Nähe, aber getrennt voneinander vorliegen. Dabei können die beiden Kammern beispielsweise durch eine Folie, insbesondere eine wasserlösliche Folie, oder auch durch eine Siegelnaht (bevorzugt von einer Siegelnaht von 3 mm oder weniger) getrennt sein. Erfindungsgemäß sind daher übereinanderliegende als auch nebeneinander angeordnete Kammern eines Mehrkammerpouches. Weiterhin sind auch Gemische von Ein- oder Mehrkammerbeutel, welche eine erfindungsgemäße gelförmige Phase und davon getrennt mindestens eine feste Phase umfassen, die durch Anordnung, z.B. durch Faltung und Fixierung eines Pouches, oder durch Lagerung in einem Abstand von geringer als 3 mm in Kontakt kommen, beispielsweise in einem Verpackungsbeutel oder einer Vorrichtung zur portionierten Dosierung, erfindungsgemäß.

[0100] Als pulverförmige Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein körniges Gemenge zu verstehen, welches aus einer Vielzahl an losen, festförmigen Partikeln gebildet wird, die wiederum sogenannte Körner umfassen. Erfindungsgemäß umfasst der Begriff pulverförmige Phase Pulver und/oder Granulate gemäß der folgenden Definition.

[0101] Ein Korn ist eine Bezeichnung für die partikulären Bestandteile von Pulvern (Körner sind die losen, festförmigen Partikel), Stäuben (Körner sind die losen festförmigen Partikel), Granulaten (lose, festförmige Partikel sind Agglomerate aus mehreren Körnern) und anderen körnigen Gemengen. Eine bevorzugte Ausführungsform des körnigen Gemenges der Zusammensetzung der festen Phase ist das Pulver und/oder das Granulat, wenn hier von "Pulver" oder "Granulat" gesprochen wird, ist ebenfalls umfasst, dass es sich dabei auch um Mischungen verschiedener Pulver oder verschiedener Granulate handelt. Entsprechend sind mit Pulver und Granulat auch Mischungen verschiedener Pulver mit verschiedenen Granulaten gemeint. Die besagten festförmigen Partikel des körnigen Gemenges weisen wiederum bevorzugt einen Partikeldurchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) von 10 bis 1500 μm , weiter bevorzugt von 200 μm bis 1200 μm , besonders bevorzugt von 600 μm bis 1100 μm , auf. Diese Partikelgrößen können durch Siebung oder mittels eines Partikelgrößenanalysators Camsizer der Fa. Retsch bestimmt werden. Das als feste Phase dienende körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in rieselfähiger Form (besonders bevorzugt als rieselfähiges Pulver und/oder rieselfähiges Granulat) vor. Das Mittel der erfindungsgemäßen Portion umfasst somit wenigstens eine feste Phase eines rieselfähigen, körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere eines Pulvers sowie wenigstens eine, wie zuvor, definierte Gelphase.

[0102] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittelportionen, bei denen die gelförmige Phase in direktem Kontakt, beispielsweise in einer Kammer, mit der mindestens einen festen Phase enthalten ist.

[0103] Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine feste Phase und die wenigstens eine Gelphase in

einem unmittelbaren Kontakt miteinander stehen. In diesem Fall soll es keine negative Wechselwirkung zwischen der festen Phase und der Gelphase geben. Keine negative Wechselwirkung bedeutet hier beispielsweise, dass keine Inhaltsstoffe oder Lösungsmittel aus einer Phase in die andere übertreten oder dass die Stabilität, insbesondere Lagerstabilität, bevorzugt bei 4 Wochen und 30 °C Lagertemperatur, und/oder die Ästhetik des Produktes in irgendeiner Form, beispielsweise durch Farbveränderung, Ausbildung von feucht-wirkenden Rändern, unscharf werdenden Grenze zwischen den beiden Phasen oder ähnlichem, beeinträchtigt wird.

[0104] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch eine Formulierung einer Gelphase, bevorzugt formstabilen Gelphase, umfassend mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, welche mit einem körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere einer pulverförmigen Phase kombiniert wird, dieses Ziel erreicht werden kann. Dabei ist es besonders geeignet, wenn das körnige Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere die pulverförmige Phase rieselfähig ist, da somit prozessbedingt eine gezieltere Füllung der wasserlöslichen Umhüllung, insbesondere bei Füllung einer durch Tiefziehen hergestellten Kavität, erzielt werden kann. Darüber hinaus kann die optische Erscheinung des körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere des Pulvers im Vergleich zu einer verpressten Tablette besser geändert werden, insbesondere Texturunterschiede, wie grobe und feine Partikel sowie Partikel oder Bereiche mit unterschiedlichen Farben, gesamt oder als farbige Sprenkel, können so zur Verbesserung eines optisch ansprechenden Erscheinungsbildes eingesetzt werden. Das körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung, insbesondere das Pulver bietet darüber hinaus auch ohne Zusatz von Sprengmitteln eine verbesserte Löslichkeit im Vergleich zu verpressten Tabletten.

[0105] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine feste Phase eindeutig von der wenigstens einen Gelphase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel mehr als eine feste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr Gelphasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0106] Die wenigstens eine feste Phase der vorliegenden Erfindung umfasst ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere liegt sie in pulverförmiger und rieselfähiger Form vor. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel umfasst somit wenigstens eine feste pulverförmige und rieselfähige Phase, sowie wenigstens eine Gelphase, das mindestens eine wasserlösliche Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, sowie wenigstens ein Polyvinylalkohol, als Gelbildner mindestens PVOH und/oder dessen Derivate, insbesondere bevorzugt mindestens PVOH, sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol umfasst.

[0107] Die Rieselfähigkeit eines körnigen Gemenges, insbesondere eines pulverförmigen Feststoffes, der pulverförmigen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats betrifft sein Vermögen, unter eigenem Gewicht frei zu rieseln. Die Rieselfähigkeit wird bestimmt, in dem die Auslaufzeit von 1000 ml Reinigungsmittelpulver aus einem genormten, an seiner Auslaufrichtung zunächst verschlossenen Rieseltesttrichter mit einem Auslauf von 16,5 mm Durchmesser durch Messen der Zeit für den vollständigen Auslauf des körnigen Gemenges, insbesondere der pulverförmigen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats, z.B. des Pulvers nach dem Öffnen des Auslaufs gemessen und mit der Auslaufgeschwindigkeit (in Sekunden) eines Standardprüfsands verglichen wird, dessen Auslaufgeschwindigkeit als 100 % definiert wird. Das definierte Sandgemisch zur Kalibrierung der Rieselapparatur ist trockener Seesand. Dabei wird Seesand mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 0,8 mm verwendet, erhältlich beispielsweise von Carl Roth, Deutschland CAS-Nr. [14808-60-7]. Zur Trocknung wird der Seesand vor der Messung 24 h bei 60 °C im Trockenschrank auf einer Platte bei einer maximalen Schichthöhe von 2 cm, getrocknet.

[0108] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen festen Phasen weisen einen Schüttwinkel/Böschungswinkel von 26 bis 35, von 27 bis 34, von 28 bis 33, wobei der Schüttwinkel gemäß der unten genannten Methode nach 24 h nach der Herstellung des körnigen Gemenges der festförmigen Zusammensetzung, insbesondere der pulverförmigen festen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats und Lagerung bei 20 °C bestimmt wird, auf. Solche Schüttwinkel haben den Vorteil, dass die Befüllung der Kavitäten mit der wenigstens einen festen Phase vergleichsweise schnell und präzise erfolgen kann.

[0109] Zur Bestimmung des Schüttwinkels (oder auch Böschungswinkel genannt) der wenigstens einen festen Phase wird ein Pulvertrichter mit 400ml Inhalt und einem Ablauf mit einem Durchmesser von 25mm gerade in ein Stativ gehängt. Der Trichter wird mittels eines manuell zu bedienenden Rändelrads mit einer Geschwindigkeit von 80 mm/min nach

oben gefahren, so dass das körnige Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver herausrieselt. Dadurch bildet sich ein sogenannter Schüttkegel. Die Schüttkegelhöhe und der Schüttkegeldurchmesser werden für die einzelnen festen Phasen bestimmt. Aus dem Quotienten der Schüttkegelhöhe und dem Schüttkegeldurchmesser * 100 berechnet sich der Böschungswinkel.

[0110] Besonders geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche pulverförmigen Phasen, bevorzugt die Pulver und/oder Granulate, z.B. die Pulver die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 50, insbesondere größer als 55%, besonders bevorzugt größer als 60%, insbesondere bevorzugt zwischen 63 % und 80 %, beispielsweise zwischen 65 % und 75 % aufweisen. Insbesondere geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche Pulver und/oder Granulate, die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 45 %, insbesondere größer als 50 %, besonders bevorzugt größer als 55 %, insbesondere bevorzugt größer als 60 % aufweisen, wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird.

[0111] Geringere Werte für die Rieselfähigkeit sind eher nicht geeignet, da aus prozesstechnischer Sicht eine genaue Dosierung des körnigen Gemenges, insbesondere der pulverförmigen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats, z.B. des Pulvers notwendig ist. Insbesondere die Werte größer 50 %, insbesondere größer 55 %, bevorzugt größer 60 % (wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird) haben sich als vorteilhaft erwiesen, da sich durch die gute Dosierbarkeit der körnigen Gemenge, insbesondere der pulverförmigen Phasen, bevorzugt der Pulver und/oder Granulate, z.B. Pulver nur geringe Schwankungen in der dosierten Menge bzw. der Zusammensetzung ergeben. Die genauere Dosierung führt zu einer gleichbleibenden Produktleistung, wirtschaftliche Verluste durch Überdosierung werden so vermieden. Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die körnigen Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver gut dosierbar sind, so erreicht man einen schnelleren Ablauf des Dosierprozesses. Weiterhin wird durch eine solch gute Rieselfähigkeit besser vermieden, dass das körnige Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver auf den Teil der wasserlöslichen Umhüllung gelangt, die für die Herstellung der Siegelnaht vorgesehen ist und daher möglichst körnchenfrei, insbesondere pulverfrei bleiben soll.

[0112] Das als feste Phase dienende körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in rieselfähiger Form (besonders bevorzugt als rieselfähiges Pulver und/oder rieselfähiges Granulat) vor. Das Mittel der erfindungsgemäßen Portion umfasst somit wenigstens eine feste Phase eines rieselfähigen, körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere eines Pulvers sowie wenigstens eine zuvor definierte Gelphase.

[0113] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel umfasst vorzugsweise wenigstens ein Tensid. Dieses Tensid ist ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und kationischen Tenside. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann auch Mischungen aus mehreren Tensiden, die aus derselben Gruppe ausgewählt sind, enthalten.

[0114] Erfindungsgemäß umfassen die wenigstens eine feste Phase und/oder die wenigstens eine Gelphase wenigstens ein Tensid. Es ist möglich, dass nur die wenigstens eine feste Phase oder nur die wenigstens eine Gelphase wenigstens ein Tensid umfassen. Umfassen beide Phasen ein Tensid, so handelt es sich vorzugsweise um voneinander verschiedene Tenside. Es ist jedoch auch möglich, dass feste und Gelphase dasselbe Tensid oder dieselben Tenside aufweisen. Erfindungsgemäße wenigstens eine feste und/oder Gelphasen enthalten vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside, wie beispielsweise Alkylglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, Polyhydroxyfettsäureamide oder Aminoxyde. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside werden im Folgenden näher spezifiziert.

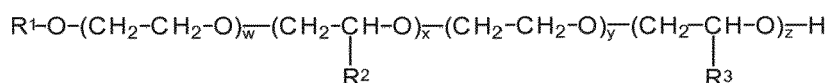
[0115] Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0116] Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0117] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0118] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die schwach-

schäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- beziehungsweise AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



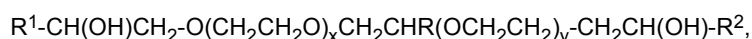
bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder einbeziehungsweise mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder-Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 beziehungsweise R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0119] Bevorzugte Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0120] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 beziehungsweise R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ beziehungsweise $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 beziehungsweise R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

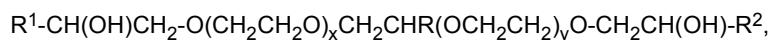
[0121] Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside der festen Phase sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

[0122] Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



wobei R , R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0123] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen $HO-CHR-CH_2-OH$ mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

[0124] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der

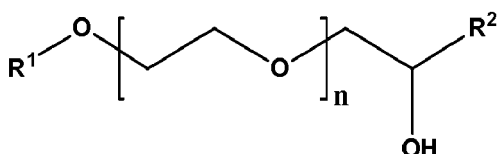
- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- 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.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann über-raschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar so-wohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

[0125] Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

[0126] Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der folgenden Formel



neben einem Rest R¹, 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 R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R¹ für C₇ bis C₁₃, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0127] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_xCH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² 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 C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0128] Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³= -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0129] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ 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 > 2 ist, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel

R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² 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 R³ sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0130] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x > 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R³ ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R³= H) oder Propylenoxid- (R³= CH₃) 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.

[0131] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel

weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C 6-24-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0132] 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.

[0133] Bevorzugt enthält die wenigstens eine feste und/oder die wenigstens eine Gelphase mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der Gelphase vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.

[0134] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid der festen und/oder Gelphase ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 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.

[0135] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen. Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen. Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0136] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0137] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside (Niotenside) nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden.

[0138] Insbesondere bevorzugt sind in der wenigstens einen festen Phase solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0139] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0140] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten (PO) im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- beziehungsweise Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis

zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0141] Weitere besonders bevorzugt in der festen Phase einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0142] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der festen Phase beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

[0143] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0144] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

[0145] Tenside beeinflussen die Opazität der Gelphase. In einer anderen Ausführungsform ist die Gelphase daher frei von nichtionischen Tensiden, insbesondere frei von Tensiden. "Frei von" bedeutet, dass die Gelphase weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kein Tensid bzw. kein nichtionisches Tensid) enthält.

[0146] Bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass sie in der wenigstens einen festen und/oder der wenigstens einen Gelphase, insbesondere in der festen Phase, weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kein anionisches Tensid enthalten.

[0147] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Gelphase weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase umfasst. Bevorzugt ist die wenigstens eine Gelphase im Wesentlichen frei von Aniontensiden. Im Wesentlichen frei bedeutet, dass die wenigstens eine Gelphase weniger als 0,05 Gew.-% Aniontensid jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase enthält.

[0148] Es hat sich in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die Anwesenheit von 1 Gew.-% Aniontensid in der wenigstens einen Gelphase zu schlechterem Schaumverhalten sowie schlechterem Klarspülverhalten der Gesamtzusammensetzung führt. Weiterhin beeinflussen höhere Mengen an Aniontensiden die Aushärtung negativ. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Gelphase weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% Fettsäuresalze bzw. Seifen.

[0149] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die wenigstens eine Gelphase Zucker aufweisen. Zucker umfassen erfindungsgemäß Zuckeralkohole, Monosaccharide, Disaccharide sowie Oligosaccharide. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine Gelphase mindestens einen von Glycerin verschiedenen Zuckeralkohol, bevorzugt mindestens ein Monosaccharid- oder Disaccharid-Zuckeralkohol. Insbesondere bevorzugt sind Mannitol, Isomalt, Lactit, Sorbitol, Threit, Erythrit, Arabit und Xylitol. Besonders bevorzugte Monosaccharid-Zuckeralkohole sind Pentitole und/oder Hexitole. Ganz besonders bevorzugt ist Xylitol und/oder Sorbitol.

[0150] In einer weiteren Ausführungsform kann die Gelphase Disaccharide, insbesondere Saccharose, umfassen. Der Anteil an Saccharose beträgt 0 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelphase. In höheren Mengen löst sich der Zucker nicht vollständig in der Gelphase und führt zu einer Trübung derselben. Durch den Einsatz von Zucker, insbesondere in einem Anteil von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% wird die Feuchteentwicklung reduziert und damit die Haftung zur wenigstens einen festen Phase verbessert.

[0151] Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, kann von Vorteil sein.

[0152] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

[0153] Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

[0154] Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0155] Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0156] Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0157] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0158] Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0159] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0160] Bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet. In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0161] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DT-PMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0162] Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

[0163] Weitere besonders bevorzugte Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Amino-carbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Imino-disuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

[0164] Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

[0165] Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0166] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0167] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0168] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln und insbesondere in den wenigstens einen Gelphasen bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0169] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel in der wenigstens einen festen und/oder der wenigstens einen Gelphase vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% 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.

[0170] 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.

[0171] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren 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.

[0172] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, 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 wei-

terentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

[0173] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0174] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Verschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0175] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen 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.

[0176] Alternativ können die Enzyme für die wenigstens eine feste und/oder die wenigstens eine Gelphase verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0177] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0178] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0179] Neben den bisher angeführten Bestandteilen können die wenigstens eine feste und/oder die wenigstens eine Gelphase des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise anionische, kationische und/oder amphotere Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Lösungsmittel, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glas-korrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe (insbesondere in der wenigstens einen festen Phase), Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Konservierungsmittel, antimikrobielle Wirkstoffe (Desinfektionsmittel), pH-Stellmittel in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

[0180] Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten. In bevorzugten Reinigungsmitteln ist die wenigstens eine Gelphase im wesentlichen frei von Alkanolamin, d.h. die wenigstens eine Gelphase enthält weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Alkanolamin und das Alkanolamin ist nur in der wenigstens einen festen Phase enthalten.

[0181] Zusätzlich zu den o.g. Zinksalzen können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glas-korrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

[0182] Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (beispiels-

weise Sokalan® CP 5 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 10 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® HP 25 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-77 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-7608 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878 der Firma Evonik, Essen (Deutschland). Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkosalkylacetamid (beispielsweise Rewopol® CHT 12 der Firma Evonik, Essen (Deutschland)), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz und Acetophosphonsäure. Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

[0183] Ein bevorzugtes Reinigungsmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, umfasst vorzugsweise weiterhin ein Bleichmittel, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der wenigstens einen festen Phase enthalten.

[0184] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperboratettrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

[0185] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0186] Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise 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. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV 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 $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(P-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (mit $OAc = OC(O)CH_3$).

[0187] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel umfasst bevorzugt wenigstens eine feste Phase und wenigstens eine Gelphase. Das Reinigungsmittel kann somit eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene feste Phasen aufweisen; ebenso kann es eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene Gelphasen aufweisen. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Reinigungsmittel eine feste Phase und eine Gelphase. Besonders bevorzugt umfasst das Reinigungsmittel zwei feste Phasen und eine Gelphase. Bevorzugt umfasst es zwei feste Phasen und zwei Gelphasen. Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der das Reinigungsmittel drei feste Phasen und eine oder zwei Gelphasen umfasst.

[0188] Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit der wenigstens einen festen Phase zur Gesamtheit der wenigstens einen Gelphase in der Regel Phase 40:1 bis 2:1, insbesondere 20:1 bis 4:1, bevorzugt 14:1 bis 6:1 beispielsweise 12:1 bis 8:1. Das Gesamtgewicht aller Phase in einer Reinigungsmittelportion kann zwischen 8 und 30 g, insbesondere 10 bis 25 g, bevorzugt 12 bis 21 g, beispielsweise 13 bis 17 g pro Reinigungsmittelportion betragen. In diesem Gewichtsverhältnis ergibt sich eine gute Konzentration an den jeweiligen Inhaltsstoffen der festen beziehungsweise Gelphase in einem Reinigungsvorgang.

[0189] Erfindungsgemäß grenzen die wenigstens eine feste Phase und die wenigstens eine Gelphase voll- oder teilflächig aneinander. Dabei ist es bevorzugt, dass die beiden Phasen unmittelbar aneinandergrenzen.

[0190] Grenzen die wenigstens eine feste Phase und die wenigstens eine Gelphase unmittelbar voll- oder teilflächig aneinander, ist die Stabilität neben einer möglichst kurzen Erstarrungszeit der wenigstens einen Gelphase wichtig. Stabilität bedeutet hier, dass in der Gelphase enthaltende Bestandteile nicht in die wenigstens eine feste Phase übertreten, sondern auch nach einer längeren Lagerung die wenigstens eine feste Phase und die Gelphase optisch getrennt voneinander vorliegen und nicht miteinander in Wechselwirkung treten, wie z.B. Diffusion flüssiger Bestandteile von einer in die andere Phase oder Reaktion von Bestandteilen einer Phase mit denen in der anderen Phase. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dies durch eine Gelphase, welche neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, auch Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, Glycerin, PVOH und wenigstens ein C₃- bis C₅-Alkandiol aufweist, ermöglicht werden kann.

[0191] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen Zinksalzen, insbesondere von Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere in wasserfreier Form, besonders bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat, zur Verbesserung der Herstellung eines wasserarmen gelförmigen Reinigungsmittels.

[0192] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, in dem die Oberfläche in an sich bekannter Weise unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels bearbeitet wird. Insbesondere wird dabei die Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in Kontakt gebracht. Die Reinigung erfolgt dabei insbesondere mit einer Reinigungsmaschine, bevorzugt mit einer Geschirrspülmaschine.

[0193] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung eines Reinigungsmittels, wie vorstehend beschrieben, zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmaschinen.

[0194] Für die Verwendung bzw. das Verfahren gilt entsprechend das vorstehend für die Reinigungsmittel konkret offenbarte.

[0195] Soweit in der vorliegenden Anmeldung festgehalten ist, dass das erfindungsgemäße Reinigungsmittel im Ganzen oder in der wenigstens einen festen Phase oder in der wenigstens einen Gelphase etwas umfasst, ist ebenfalls als offenbart anzusehen, dass Reinigungsmittel bzw. die jeweilige Phase daraus bestehen kann. Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Reinigungsmittel in nicht limitierender Weise beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

[0196] Es wurden erfindungsgemäße Reinigungsmittel hergestellt, die eine feste Phase und eine Gelphase umfassten. Hierbei wurden unterschiedliche Geometrien realisiert. Weiterhin wurden Reinigungsmittel hergestellt, die zwei feste Phasen und eine Gelphase umfassten. Ebenfalls wurden Reinigungsmittel hergestellt, die eine feste Phase sowie 3, 4 und 5 Gelphasen, (gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung) umfassten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase (sofern nichts anderes angegeben).

Tabelle 1: Die festen körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere pulverförmigen und rieselfähigen Phasen wiesen dabei die folgende bevorzugte Zusammensetzung auf:

	Gew.-%
Citrat, Na-Salz	15-20
Phosphonat (z.B. HEDP)	2,5-7,5
MGDA, Na-Salz	0-25
Disilicat, Na-Salz	5-35
Soda	10-25
SILBERSCHUTZ (z.B. Cystein)	0,0 - 1,0
Percarbonat, Na-Salz	10-15
Bleichkatalysator (bevorzugt Mn-basiert)	0,02-0,5
Bleichaktivator (z.B. TAED)	1-3
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	2,5-10

EP 3 599 269 A1

(fortgesetzt)

	Gew.-%
Polycarboxylat	4 - 10
Kationisches Copolymer	0 - 0,75
Disintegrant - (z.B. Crosslinked PVP)	0 - 1,5
Protease-Zubereitung (tq)	1,5-5
Amylase-Zubereitung (tq)	0,5-3
Parfüm	0,05-0,25
Farbstofflösung	0,0-1
Zn-Salz (z.B. Acetat)	0,1-0,3
Natriumsulfat	0,0 - 10
Wasser	0,0-1,5
pH-Stellmittel (z.B. Citronensäure)	0-1,5
Prozesshilfsmittel	0-5

Tabelle 2: Die dabei eingesetzten Gelphasen hatten die folgende Zusammensetzungen (Angaben jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Gelphase):

	Gew.-%
Wasserlösliches Zink-Salz (bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat)	0,1-2,4
Glyzerin	10-50
Propandiol (bevorzugt 1,3-Propandiol)	10-50
Polycarboxylat Copolymer mit Sulfonsäurehaltigen Gruppen	0 - 30
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	0-40
Polyethylenglykol mittl. Mr 200-600, (beispielsweise PEG 400 (INCI))	8-26
PVOH	8-22
Prozesshilfsmittel	0 - 10
Farbstofflösung	0,0 - 1,5
Misc., weitere Aktivstoffe, organische Lösungsmittel, Parfüm,	Add 100

[0197] Die festen und die Gelphasen konnten beliebig miteinander kombiniert werden. Die räumliche Ausgestaltung der Gelphase, die nach dem Vermischen der Inhaltsstoffe flüssig und innerhalb einer Erstarrungszeit von maximal 10 Minuten formstabil war, wurde durch die räumliche Ausgestaltung der festen Phase sowie durch handelsübliche oder selbst designte Formen vorgegeben. Es wurde eine wasserlösliche Umhüllung in Form eines offenen Pouches durch Tiefziehen einer PVOH-haltigen Folie hergestellt. In diese offene Kavität wurde eine flüssige Zusammensetzung gegossen, welche nach dem Aushärten die Gelphase ergab, darauf wurden festen Phasen in Form eines rieselfähigen Feststoffes in einem Pouch umfassend Polyvinylalkohol eingefüllt und der offene Pouch dann durch Auflegen einer zweiten Folie und Versiegelung mittels Heißsiegelung versiegelt.

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Gelphase

In Gew.-%	E1	E2	E3	V1
Zinkacetat wasserfrei	0,5	1,0	2,0	0

(fortgesetzt)

In Gew.-%	E1	E2	E3	V1
Polymer umfassend Acrylsäure- und Amidopropylsulfonsäure-haltige Monomere	11	11	0	11
Glycerin	25	25	25	25
1,3 Propandiol	30	30	30	30
PEG 400	15	15	15	15
PVOH (Mowiol 4-88)	15	15	15	15
Misc (u.a Prozesshilfsmittel, pH-Stellmittel, Parfum, Farbstoff)	Add 100	Add 100	Add 100	Add 100

[0198] Gemäß Tabelle 3 wurden entsprechende Formulierungen hergestellt.

[0199] Die Gelphasen wurden bei Temperaturen von 110 °C gerührt. Nach 16 h wurde die Fließfähigkeit der Gelphasen betrachtet. E1, E2 und E3 zeigten eine gute Einarbeitungsfähigkeit des Zinkacetats und bildeten eine homogene, transparente Gelphase. E1 zeigte im Vergleich zu V1 eine deutlich bessere Fließfähigkeit auch nach 16h.

[0200] Diese Gelphasen wurden anschließend wie unter Tabelle 2 beschrieben zusammen mit festen Phasen gemäß Tabelle 1 in Einmalportionen mit einem Gesamtgewicht von 18,5 g konfektioniert. Dabei wurde festgestellt, dass die so hergestellten Gelphasen mit Verfestigungszeiten von kleiner 1 min besonders gute Verarbeitungseigenschaften aufwiesen.

Patentansprüche

- Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, umfassend mindestens eine wasserarme, bevorzugt im wesentlichen wasserfreie gelförmige Phase, welche mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, bevorzugt Zinksulfat und/oder Zinkacetat, besonders bevorzugt Zinkacetat, enthält.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gelförmige Phase das Zinksalz in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase, enthält.
- Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Gelbildner, bevorzugt ausgewählt aus Gelatine, Xanthan und/oder Polyvinylalkohol, insbesondere Gelatine oder Polyvinylalkohol, besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, in einer Menge von 4 bis 40, insbesondere von 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 7 bis 24 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase enthält.
- Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der gelförmigen Phase mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten ist, insbesondere ausgewählt aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole und/oder Mischungen daraus.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens ein organisches Lösungsmittel in der gelförmigen Phase in Mengen von 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase, enthalten ist.
- Reinigungsmittel entsprechend einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gelförmige Phase ein Polymer, umfassend sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer, insbesondere ein Monomer ausgewählt aus Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure, enthält.
- Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich mindestens eine feste, insbesondere partikuläre Phase sowie optional mindestens eine weitere flüssige/gelförmige oder feste Phase umfasst.

8. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine Reinigungsmittelportion in einer wasserlöslichen Umhüllung mit einer oder mehreren Kammern/Kompartimenten handelt.

5 9. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gelförmige Phase in direktem Kontakt, beispielsweise in einer Kammer, mit der mindestens einen festen Phase enthalten ist.

10. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur maschinellen Reinigung von Geschirr.

10 11. Verwendung von wasserlöslichen Zinksalzen, insbesondere von Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere in wasserfreier Form, besonders bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat, zur Verbesserung der Herstellung eines wasserarmen gelförmigen Reinigungsmittels

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 6480

5

10

15

20

25

30

35

40

45

1

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 230 295 A1 (ECOLAB INC [US]) 22. September 2010 (2010-09-22)	1-5,8, 10,11	INV. C11D3/04
Y	* Absätze [0001], [0006], [0014], [0018], [0019], [0024], [0025], [0029], [0020], [0041], [0052], [0055], [0071], [0975]; Beispiele 10-12; Tabellen 1,16 *	7,9	C11D11/00 C11D17/00 C11D3/00
X	DE 10 2013 226301 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juni 2015 (2015-06-18)	1-6,8, 10,11	
Y	* Absätze [0001] - [0004], [0034], [0060] - [0062], [0096], [0099] - [0103], [0112]; Beispiele M1, M2; Tabelle 1 *	7,9	
X	US 8 389 458 B2 (TSUMORI TAKAHIRO [JP]; NAKANO MASATO [JP]; PROCTER & GAMBLE [US]) 5. März 2013 (2013-03-05)	1-6,10, 11	
Y	* Spalte 1, letzter Absatz *	7,9	
	* Spalte 4, Absatz 2 *		
	* Spalte 6, Zeilen 40-46 *		
	* Spalte 7, Zeile 8; Beispiele 3,5 *		
Y	US 2012/108487 A1 (GRAHAM TROY R [US] ET AL) 3. Mai 2012 (2012-05-03)	7,9	
	* Absätze [0012] - [0014], [0026] - [0034], [0087] - [0094]; Abbildungen 1-8 *		
E	WO 2019/201583 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. Oktober 2019 (2019-10-24)	1,2,4,5, 8,10,11	
	* Seite 1, Absatz 1 *		
	* Seite 1, Absatz 5 - Seite 2, Absatz 1 *		
	* Seite 3, Absatz 2-3 *		
	* Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Absatz 1 *		
	* Seite 11; Beispiele 2-5 *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. November 2019	Prüfer Marttin, Emmeline
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 Patentdokument, 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	

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

EP 19 18 6480

5

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.

18-11-2019

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2230295 A1	22-09-2010	AT 488567 T	15-12-2010
		AU 2005267558 A1	02-02-2006
		BR PI0510566 A	20-11-2007
		CA 2567210 A1	02-02-2006
		CN 1981023 A	13-06-2007
		EP 1758973 A1	07-03-2007
		EP 2230295 A1	22-09-2010
		ES 2352452 T3	18-02-2011
		JP 2008504390 A	14-02-2008
		US 2005020464 A1	27-01-2005
		US 2006270580 A1	30-11-2006
		US 2009038649 A1	12-02-2009
		US 2010056414 A1	04-03-2010
		WO 2006011934 A1	02-02-2006
DE 102013226301 A1	18-06-2015	DE 102013226301 A1	18-06-2015
		EP 3083927 A1	26-10-2016
		WO 2015091147 A1	25-06-2015
US 8389458 B2	05-03-2013	CA 2720346 A1	08-10-2009
		CN 101952351 A	19-01-2011
		EP 2260070 A1	15-12-2010
		EP 2260093 A1	15-12-2010
		ES 2532289 T3	25-03-2015
		JP 5750265 B2	15-07-2015
		JP 6023109 B2	09-11-2016
		JP 2011516615 A	26-05-2011
		JP 2011521012 A	21-07-2011
		JP 2014133894 A	24-07-2014
		US 2010292122 A1	18-11-2010
		US 2011009303 A1	13-01-2011
		WO 2009123322 A1	08-10-2009
		WO 2009123324 A1	08-10-2009
US 2012108487 A1	03-05-2012	CA 2808843 A1	01-03-2012
		EP 2609183 A1	03-07-2013
		EP 3467087 A1	10-04-2019
		ES 2708702 T3	10-04-2019
		JP 2013536306 A	19-09-2013
		KR 20130101026 A	12-09-2013
		MX 337595 B	11-03-2016
		PL 2609183 T3	31-05-2019
		US 2012108487 A1	03-05-2012
		WO 2012027404 A1	01-03-2012
WO 2019201583 A1	24-10-2019	DE 102018205971 A1	24-10-2019

EPO FORM P0461

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

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

- EP 1797166 A [0002]