

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
22. August 2013 (22.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/120550 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C11D 3/37* (2006.01)      *C11D 17/00* (2006.01)  
*C11D 17/04* (2006.01)      *C11D 3/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/071716

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. November 2012 (02.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102012202176.0 14. Februar 2012 (14.02.2012) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: BENDA, Konstantin; Kronprinzenstr. 131,  
40217 Düsseldorf (DE). EITING, Thomas; Im Besental  
15, 40589 Düsseldorf (DE). MUBMANN, Nina; Am  
Kuhbusch 109, 47877 Willich (DE). BASTIGKEIT,  
Thorsten; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,  
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2013/120550 A1

(54) Title: SULFOPOLYMER-CONTAINING LIQUID CLEANING AGENT WITH LOW WATER CONTENT

(54) Bezeichnung : SULFOPOLYMER-HALTIGES FLÜSSIGES REINIGUNGSMITTEL MIT GERINGEM WASSERGEHALT

(57) Abstract: A liquid cleaning agent in a water-soluble pack, containing at least one sulfopolymer and at least one polyvalent alcohol.

(57) Zusammenfassung: Flüssiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol.

### Sulfopolymer-haltiges flüssiges Reinigungsmittel mit geringem Wassergehalt

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol, ein Verfahren zu seiner Herstellung und ein Anwendungsverfahren für maschinelle Geschirrspülmittel.

Die Verbraucher haben sich an bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Geschirrspülmitteln gewöhnt und nutzen diese Produkte vor allem in Form von Tabletten. Auf der anderen Seite setzen sich flüssige Angebotsformen in Form von Multifunktionsgelen mehr und mehr am Markt durch. Vor allem die schnelle Löslichkeit und die damit verbundene schnelle Verfügbarkeit der aktiven Inhaltsstoffe bietet Vorteile insbesondere in zeitverkürzten Spülprogrammen. Aus Sicht der Verbraucher ist es wünschenswert, die Vorteile beider Angebotsformen zu kombinieren und ein vorportioniertes Flüssigprodukt anzubieten.

Um ein flüssiges Geschirrspülmittel in eine vorportionierte Angebotsform zu bringen, ist die Verwendung von kaltwasserlöslichen Folien in der Form von Beuteln üblich. Der Formelentwicklung sind damit jedoch Grenzen gesetzt, da nur eine begrenzte Menge Wasser in das Produkt eingearbeitet werden kann. Eine Überschreitung der tolerierbaren Wassermenge führt zu einem vorzeitigen Auflösen der umhüllenden wasserlöslichen Folie.

Insbesondere das Einarbeiten von Polymeren, die essentiell für die gute Leistung eines Multifunktionsproduktes sind, bereitet bei Formulierungen, die nur geringe Mengen Wasser aufweisen dürfen, erhebliche Schwierigkeiten.

Überraschenderweise wurde nun jedoch gefunden, dass die Einarbeitung von Sulfopolymeren in eine Reinigungsmittelformulierung auch noch bei geringer Wassermenge, insbesondere bei einer Begrenzung der Wassermenge auf maximal 25 Gew.-%, insbesondere auf maximal 20 Gew.-% möglich ist, wenn mindestens ein mehrwertiger Alkohol in der Zusammensetzung enthalten ist.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein flüssiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol.

Bei dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein Geschirrspülmittel, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspülmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel zum Einsatz kommt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer und mindestens einen mehrwertigen Alkohol, wobei das Sulfopolymer in fester Form eingesetzt wird.

Die Menge an in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzten mehrwertigem Alkohol oder mehrwertigen Alkoholen liegt vorzugsweise bei mindestens 20 Gew.-%, insbesondere bei mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 28 Gew.-%, vor allem bei mindestens 30 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, vor allem 28 bis 40 Gew.-%.

Der mehrwertige Alkohol ist vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Mischungen daraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus mindestens zwei mehrwertigen Alkoholen eingesetzt.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das 1,2-Propylenglykol. 1,2-Propylenglykol wird in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, eingesetzt.

Ein weiterer erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das Glycerin. Glycerin wird in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol eingesetzt.

Das Glycerin wird hierbei vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt. Das 1,2-Propylenglykol wird hierbei vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%,

insbesondere mindestens 25 Gew.-%, vor allem mindestens 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, vor allem 28,5 bis 32,0 Gew.-%, beträgt.

Bei dem flüssigen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Wasser-haltige Zusammensetzung. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise bei maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 20 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, vor allem 18 bis 19,8 Gew.-%.

Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%.

Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

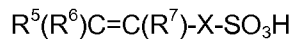
Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H, - $CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - $NH_2$ , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

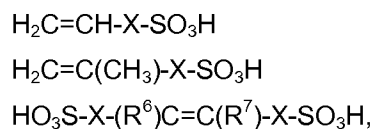
Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure,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

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> 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 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

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-Sulfo-propylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

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

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  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

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 Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

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,  $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{C}_2\text{H}_5$  steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  und  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ , und  $R^4$  für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

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,  $\alpha$ -Olefine mit 10 oder mehr

Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22- $\alpha$ -Olefin, 2-Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymere beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße flüssige und wasserhaltige Reinigungsmittel Wasser bis maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% in Kombination mit Sulfopolymer, welches bei der Herstellung des Mittels in fester Form eingesetzt wurde. Es wurde festgestellt, dass die homogene und stabile Einarbeitung von festem Sulfopolymer dann gelingt, wenn mindestens ein mehrwertiger Alkohol in dem Mittel vorhanden ist.

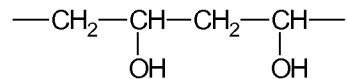
In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das flüssige und wasserhaltige Reinigungsmittel Wasser bis maximal 25 Gew.-%, Sulfopolymer, welches bei der Herstellung des Mittels in fester Form eingesetzt wurde, sowie als mehrwertige Alkohole eine Mischung aus Glycerin und Propylenglykol aufweist.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist vorzugsweise in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten. Die wasserlösliche Verpackung erlaubt eine Portionierung des Reinigungsmittels. Die Menge an Reinigungsmittel in der Portionspackung beträgt vorzugsweise 5 bis 50 g, besonders bevorzugt 10 bis 30 g, vor allem 15 bis 25 g.

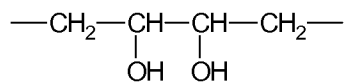
Die wasserlösliche Verpackung umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone,

Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche 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) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87–99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen 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. 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.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g/mol, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol und insbesondere von 15.000 bis 70.000 g/mol liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt

zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

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. Ketogruppen 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 Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Die wasserlösliche Verpackung hat vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 500 µm, insbesondere von 20 µm bis 400 µm, besonders bevorzugt von 30 µm bis 300 µm, vor allem von 40 µm bis 200 µm, insbesondere von 50 µm bis 150 µm.

Ein besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol ist beispielsweise unter dem Handelsnamen M8630 (Monosol) erhältlich.

Die Viskosität erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt vorzugsweise oberhalb 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C), insbesondere zwischen 4000 und 7000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 4500 und 6500 mPas, vor allem zwischen 5000 und 6000 mPas.

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 6 und 10, besonders bevorzugt zwischen 7 und 9, vor allem zwischen 7 und 8.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise weiterhin 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.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ , 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  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$  stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können,

bevorzugt sind.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel  $\text{R}^1\text{-CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-(\text{A}'\text{O})_x-(\text{A}''\text{O})_y-(\text{A}'''\text{O})_z\text{-R}^2$ , nachfolgend auch als „Hydroxymischether“ bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

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.

Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel  $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ , neben einem Rest  $\text{R}^1$ , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest  $\text{R}^2$  mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel  $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ , in der  $\text{R}^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $\text{R}^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $\text{C}_{2-26}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $\text{C}_{8-10}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten)

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

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

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht  $x$  beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für  $x$  ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden  $x$ -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

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  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$  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  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , vorzugsweise für  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO) $_{10-80}$ -2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $C_{8-12}$  Fettalkohol-(EO) $_{22}$ -2-hydroxydecylether und die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO) $_{40-80}$ -2-hydroxyalkylether.

Bevorzugte flüssige Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu diesen Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, Phosphonate, MGDA, GLDA, EDDS, organische Cobuilder und Silikate.

Bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Phosphat. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man

Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

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

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in den Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten 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.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

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

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Phosphat und Citrat oder eine Mischung aus GLDA und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Phosphat oder GLDA vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-%, beträgt.

Als 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 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel 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 (DTPMP) 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.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

Bevorzugt wird, insbesondere in phosphatreduzierten und phosphatfreien Mitteln, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus MGDA, GLDA und EDDS eingesetzt.

MGDA (Methylglycindiessigsäure), GLDA (Glutaminsäure-N,N-diessigsäure) und EDDS (Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure) werden in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Mittel 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.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind Silikat-frei.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln 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.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel 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  $1 \times 10^{-6}$  bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

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.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

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

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulasen und  $\beta$ -Glucanasen.

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 (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) 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 Anschmutzungen 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.

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.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform 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.

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

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

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.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weiteren Lösungsmitteln, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

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.

Als Glaskorrosionsinhibitoren werden vorzugsweise Zinksalze eingesetzt.

Glaskorrosionsinhibitoren sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

## Beispiele

Es wurden 3 flüssige Reinigungsmittel mit Wassergehalten unter 20 Gew.-% hergestellt (E1 sowie V1 und V2), wobei Wasser bzw. eine wässrige Phosphat-Lösung vorgelegt und das Sulfopolymer jeweils in fester Form in die flüssige Mischung gegeben wurde.

Tabelle 1: Mengenangaben in Gew.-%

| Zusammensetzung                           | E1     | V1     | V2     |
|---|--------|--------|--------|
| Kalium-/ Natrium-Tripolyphosphat          | 21     | 21     | 21     |
| Natriumcitrat-Dihydrat                    | 5      | 5      | 5      |
| Phosphonat                                | 2      | 2      | 2      |
| Kationtensid                              | 1      | 1      | 1      |
| Nichtionisches Tensid                     | 4      | 4      | 4      |
| Ethanolamin                               | 3      | 3      | 3      |
| Glycerin                                  | 5      | ---    | ---    |
| Propylenglykol                            | 25     | ---    | ---    |
| Paraffinöl                                | ---    | 30     | ---    |
| Polyethylenglykol (PEG 1500)              | ---    | ---    | 30     |
| Enzym-Zubereitungen (Protease, Amylase)   | 4      | 4      | 4      |
| Cumolsulfonat                             | 1      | 1      | 1      |
| Sulfopolymer (fest)                       | 10     | 10     | 10     |
| Parfüm, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren | < 0,5  | < 0,5  | < 0,5  |
| Wasser                                    | Ad 100 | Ad 100 | Ad 100 |

Nur das erfindungsgemäße Mittel E1 ließ sich ohne Schwierigkeiten und stabil herstellen, während bei V1 und V2 bereits die Einarbeitung des festen Sulfopolymers misslang.

## Patentansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, vor allem 28 bis 40 Gew.-%, mehrwertige Alkohole enthält, insbesondere ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Mischungen daraus.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als mehrwertigen Alkohol 1,2-Propylenglykol enthält, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%.
4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol enthält, wobei das Glycerin in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%, und das 1,2-Propylenglykol in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt wird, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol 25 bis 45 Gew.-%, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, vor allem 28,5 bis 32,0 Gew.-%, beträgt.
5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung maximal 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise maximal 20 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt 18 bis 19,8 Gew.-% Wasser, enthält.
6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Sulfopolymer enthält, welches bei der Herstellung des Mittels in fester Form eingesetzt wurde.
7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wasserlöslichen Verpackung um eine Polyvinylalkohol-haltige Folie handelt.
8. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Sulfopolymer ein Polymer umfassend
  - i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere,

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere,
  - iii) optional nichtionische, insbesondere hydrophobe, Monomere
- eingesetzt wird, wobei die Gesamtmenge an Sulfopolymer vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 14 Gew.-%, vor allem 6 bis 12 Gew.-% beträgt.
9. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Hydroxymischether enthält, wobei die Gesamtmenge an Hydroxymischether vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,0 bis 6,0 Gew.-%, beträgt.
10. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Viskosität oberhalb 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C), insbesondere zwischen 4000 und 7000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 4500 und 6500 mPas, vor allem zwischen 5000 und 6000 mPas, aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Reinigungsmittels in einer wasserlöslichen Verpackung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Sulfopolymer in fester Form eingesetzt wird.
12. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Einsatz kommt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/071716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C11D3/37 C11D17/04 C11D17/00 C11D3/20  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C11D  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 03/006593 A2 (HENKEL KGAA [DE]; SUNDER MATTHIAS [FR]; BAYERSDOERFER ROLF [DE]; RICHT) 23 January 2003 (2003-01-23)   | 1-3,5-7, 9-12         |
| Y         | page 5, line 5 - page 7, paragraph 4; claims 1-3, 8, 18, 24-26<br>page 15, paragraph 4  | 4                     |
| Y         | -----<br>EP 2 399 979 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 28 December 2011 (2011-12-28) paragraphs [0015], [0018]; claims 1, 9, 10; examples 3, 7  | 4                     |
| X         | -----<br>WO 2004/085599 A1 (HENKEL KGAA [US]; JEKEL MAREN [DE]; DUEFFELS ARNO [DE]; REIMANN MATTHI) 7 October 2004 (2004-10-07) page 72, paragraph 4; claims 1, 2, 11, 17-19, 27; example E1 Dispersion; table 1<br>-----<br>-/-- | 1,5-12                |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

|   |   |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br><b>27 March 2013</b> | Date of mailing of the international search report<br><b>11/04/2013</b> |
|---|---|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><b>Loiselet-Taisne, S</b> |
|--|---|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/071716

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 2006/106332 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; PREUSCHEN JU) 12 October 2006 (2006-10-12) page 21, line 5 - page 22, line 9; example 5<br><br>----- | 1,5,7,8,<br>10,12     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/071716

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date            |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------------|
| WO 03006593                            | A2               | 23-01-2003              | AT 314452 T 15-01-2006      |
|  |                  |                         | DE 10153553 A1 12-06-2003   |
|  |                  |                         | EP 1404791 A2 07-04-2004    |
|  |                  |                         | ES 2256511 T3 16-07-2006    |
|  |                  |                         | US 2004162226 A1 19-08-2004 |
|  |                  |                         | WO 03006593 A2 23-01-2003   |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| EP 2399979                             | A1               | 28-12-2011              | AR 081983 A1 31-10-2012     |
|  |                  |                         | CA 2800008 A1 29-12-2011    |
|  |                  |                         | CN 102959070 A 06-03-2013   |
|  |                  |                         | EP 2399979 A1 28-12-2011    |
|  |                  |                         | US 2011319311 A1 29-12-2011 |
|  |                  |                         | WO 2011163428 A1 29-12-2011 |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| WO 2004085599                          | A1               | 07-10-2004              | NONE                        |
| -----                                  |                  |                         |                             |
| WO 2006106332                          | A1               | 12-10-2006              | EP 1904617 A1 02-04-2008    |
|  |                  |                         | US 2009227484 A1 10-09-2009 |
|  |                  |                         | WO 2006106332 A1 12-10-2006 |
| -----                                  |                  |                         |                             |

|   |  |   |
|---|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>INV. C11D3/37 C11D17/04 C11D17/00 C11D3/20<br>ADD.   |  |   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |  |   |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |  |   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>C11D  |  |   |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |  |   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data   |  |   |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |  |   |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                                      |
| X   | WO 03/006593 A2 (HENKEL KGAA [DE]; SUNDER MATTHIAS [FR]; BAYERSDOERFER ROLF [DE]; RICHT) 23. Januar 2003 (2003-01-23)  | 1-3,5-7, 9-12   |
| Y   | Seite 5, Zeile 5 - Seite 7, Absatz 4; Ansprüche 1-3, 8, 18, 24-26<br>Seite 15, Absatz 4  | 4   |
| Y   | -----<br>EP 2 399 979 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 28. Dezember 2011 (2011-12-28)<br>Absätze [0015], [0018]; Ansprüche 1, 9, 10; Beispiele 3, 7  | 4   |
| X   | -----<br>WO 2004/085599 A1 (HENKEL KGAA [US]; JEKEL MAREN [DE]; DUEFFELS ARNO [DE]; REIMANN MATTHI) 7. Oktober 2004 (2004-10-07)<br>Seite 72, Absatz 4; Ansprüche 1, 2, 11, 17-19, 27; Beispiel E1 Dispersion; Tabelle 1 | 1,5-12  |
|   | -----<br>-/--  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts     |
| 27. März 2013   |  | 11/04/2013  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Loiselet-Taisne, S |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | WO 2006/106332 A1 (RECKITT BENCKISER NV<br>[NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB];<br>PREUSCHEN JU)<br>12. Oktober 2006 (2006-10-12)<br>Seite 21, Zeile 5 - Seite 22, Zeile 9;<br>Beispiel 5<br><br>----- | 1,5,7,8,<br>10,12  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071716

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 03006593  | A2                            | 23-01-2003                        | AT 314452 T 15-01-2006        |
|  |                               |                                   | DE 10153553 A1 12-06-2003     |
|  |                               |                                   | EP 1404791 A2 07-04-2004      |
|  |                               |                                   | ES 2256511 T3 16-07-2006      |
|  |                               |                                   | US 2004162226 A1 19-08-2004   |
|  |                               |                                   | WO 03006593 A2 23-01-2003     |
| -----  |                               |                                   |                               |
| EP 2399979   | A1                            | 28-12-2011                        | AR 081983 A1 31-10-2012       |
|  |                               |                                   | CA 2800008 A1 29-12-2011      |
|  |                               |                                   | CN 102959070 A 06-03-2013     |
|  |                               |                                   | EP 2399979 A1 28-12-2011      |
|  |                               |                                   | US 2011319311 A1 29-12-2011   |
|  |                               |                                   | WO 2011163428 A1 29-12-2011   |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2004085599                                      | A1                            | 07-10-2004                        | KEINE                         |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2006106332                                      | A1                            | 12-10-2006                        | EP 1904617 A1 02-04-2008      |
|  |                               |                                   | US 2009227484 A1 10-09-2009   |
|  |                               |                                   | WO 2006106332 A1 12-10-2006   |
| -----  |                               |                                   |                               |