



(11) **EP 2 879 973 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.11.2018 Patentblatt 2018/47

(51) Int Cl.:
B65D 81/32 ^(2006.01) **C11D 3/386** ^(2006.01)
C11D 17/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13725103.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/059860

(22) Anmeldetag: **14.05.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/019729 (06.02.2014 Gazette 2014/06)

(54) **KOMBINATIONSPRODUKT MIT EINER HOHEN VISKOSITÄT**

COMBINATION PRODUCT HAVING A HIGH VISCOSITY

PRODUITS COMBINÉS PRÉSENTANT UNE VISCOSITÉ ÉLEVÉE

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

(30) Priorität: **03.08.2012 DE 102012213748**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.2015 Patentblatt 2015/24

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

(72) Erfinder:
• **BENDA, Konstantin**
40217 Düsseldorf (DE)

- **MUSSMANN, Nina**
47877 Willich (DE)
- **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
- **KEMPEN, Brigitte**
41541 Dormagen (DE)
- **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
- **SCHMIEDEL, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-01/85595 **WO-A1-02/074658**
WO-A2-2007/025665 **WO-A2-2007/025666**
US-A- 4 260 528 **US-A1- 2002 142 931**

EP 2 879 973 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationsprodukte zum Waschen oder Reinigen, vorzugsweise zur Reinigung von harten Oberflächen. Insbesondere betrifft diese Erfindung Kombinationsprodukte für die maschinelle Geschirreinigung sowie ein Verfahren zu ihrer Verwendung.

[0002] Waschzusammensetzungen und Reinigungsmittel für harte Oberflächen wie auch Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen festen Mitteln gewinnen in letzter Zeit zunehmend fließfähige und insbesondere flüssige bis gelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel an Bedeutung. Um die Reinigungsleistung fließfähiger Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbessern, wurden im Stand der Technik Kombinationsprodukte vorgeschlagen, welche ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte fließfähige Wasch- oder Reinigungsmittel aufweisen. So offenbaren die internationalen Patentanmeldungen WO 2007/025665 und WO 2007/025666 ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte, fließfähige Wasch- oder Reinigungsmittel A und B, wobei die Zusammensetzung A Enzyme und die Zusammensetzung B keine Enzyme oder zumindest wenig Enzym aufweist. Die räumliche Trennung dieser beiden Zusammensetzungen macht es möglich, weitere Inhaltsstoffe und Charakteristika von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche die Stabilität der Enzyme beeinträchtigen könnten, von diesen Enzymen zu trennen oder auch andere Inhaltsstoffe, die sich gegenseitig negativ beeinträchtigen können, voneinander zu trennen und so die Lagerstabilität der fließfähigen Mittel zu erhöhen. In der Regel weisen daher die enzymhaltige Zusammensetzung A und die nicht-enzymhaltige oder nur in geringen Mengen Enzyme enthaltende Zusammensetzung B unterschiedliche pH-Werte auf. Hohe pH-Werte von beispielsweise pH 10, 11 oder höher destabilisieren oder inaktivieren Enzyme, sind aber für die Reinigung hartnäckiger Anschmutzungen von Vorteil.

[0003] Während im Stand der Technik das Problem der Destabilisierung von Enzymen bei der Lagerung fließfähiger Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen durch die oben genannten Kombinationsprodukte gelöst wird, besteht weiterhin das Problem der Destabilisierung von Enzymen bei der Dosierung dieser Mittel. Unabhängig davon, ob eine Dosierung mittels einer Einspülschublad einer automatischen Waschmaschine oder einer Einspülkammer einer automatischen Geschirrspülmaschine oder einer Dosierkugel oder weiteren Dosiervorrichtung erfolgt, vermischen sich die beiden Phasen in der Dosiervorrichtung oder spätestens in der ersten Phase des Wasch- oder Reinigungsganges, wodurch ein mittlerer pH-Wert eingestellt wird, der tiefer ist als der pH-Wert des Mittels B, aber höher als der des Mittels A, wodurch die Enzyme also einem höheren pH-Wert als ursprünglich vorgesehen ausgesetzt werden.

[0004] Zur Lösung dieser Aufgabe werden Kombinationsprodukte vorgeschlagen, welche ein Verpackungsmittel und zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte, fließfähige Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B, wobei die Zusammensetzung A 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoffe, 0,1 bis 10 Gew.-% Enzympräparation und 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser enthält und die Zusammensetzung B weniger als 0,1 Gew.-% Enzympräparation, 0,5 bis 90 Gew.-% Wasser sowie mindestens einen weiteren Inhaltsstoff von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, wobei die beiden Zusammensetzungen A und B jeweils eine Viskosität von größer als 1500 mPas aufweisen, wobei mindestens die Zusammensetzung B eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas aufweist. Dabei ist es unwesentlich, ob die Zusammensetzung A und die Zusammensetzung B dieselbe Viskosität oder unterschiedliche Viskositäten aufweisen. An die Obergrenze der Viskosität werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Allerdings sollen beide Zusammensetzungen fließfähig bleiben.

[0005] Die Viskosität der Mittel wird mit einem Brookfield Viscometer DV-II+Pro (Spindel 25, 50 rpm, 20°C) gemessen. Dabei ist es bevorzugt, dass die Viskosität der Zusammensetzung A oberhalb von 2000 mPas liegt. Sollten in dem Verpackungsmittel mehr als 2 Zusammensetzungen getrennt voneinander vorliegen, so ist es bevorzugt, dass jede dieser Zusammensetzungen eine Viskosität oberhalb von 1500 mPas, vorzugsweise oberhalb von 2000 mPas aufweist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist mindestens eine der Zusammensetzungen A und B, vorzugsweise mindestens die Zusammensetzung B; eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas, vor allem zwischen 4000 und 6000 mPas, auf, wobei mindestens die Zusammensetzung B eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas aufweist.

[0006] Die Einstellung der Viskosität der Zusammensetzungen A und B und damit auch gegebenenfalls eines Viskositätsunterschieds zwischen den Zusammensetzungen A und B kann auf verschiedene, dem Fachmann geläufige Weise erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin, einer der beiden Zusammensetzungen oder falls erforderlich beiden Zusammensetzungen ein Verdickungsmittel zuzusetzen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, der Zusammensetzung, welche die höhere Viskosität der beiden Zusammensetzungen aufweisen soll, ein Verdickungsmittel oder ein Verdickungsmittel in höheren Mengen als dem Mittel mit der niedrigeren Viskosität beizugeben.

[0007] Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere. Bevorzugte Verdickungsmittel sind Xanthane und Xanthan Gum.

[0008] Ebenfalls bevorzugt sind verdickende Polyacrylate, die beispielsweise unter dem Handelsnamen Carbopol®

erhältlich sind, oder bekannte Verdickungsmittel auf Basis von Stärke oder Cellulose.

[0009] Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige zu verdickende Zusammensetzung.

[0010] Eine andere Möglichkeit, die auch in Kombination mit einem Verdickungsmittel genutzt werden kann, besteht durch Variation der Mengen bestimmter fester Rohstoffe in den Zusammensetzungen A und B. Hierzu bieten sich beispielsweise Gerüststoffe an, welche bei der Herstellung der Zusammensetzungen in fester Form zugegeben werden. Beispielsweise können in Phosphathaltigen Zusammensetzungen unterschiedliche Mengen an Phosphat zu diesem Zweck genutzt werden. Phosphathaltige Zusammensetzungen, insbesondere phosphathaltige Zusammensetzungen A können daher sogar frei von zusätzlich zugesetzten Verdickungsmitteln sein.

[0011] Die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte umfassen neben den beiden flüssigen Reinigungszusammensetzungen A und B weiterhin ein Verpackungsmittel. In diesem Verpackungsmittel liegen die beiden Reinigungszusammensetzungen A und B voneinander getrennt vor, das heißt, sie bilden keine gemeinsame Phasengrenze aus, sondern befinden sich vielmehr in voneinander getrennten, beispielsweise durch eine Trennwand getrennten Bereichen des Verpackungsmittels.

[0012] Als ein solches Verpackungsmittel ist beispielsweise ein wasserunlöslicher Zwei- oder Mehrkammerbehälter geeignet. Ein solcher Zwei- oder Mehrkammerbehälter weist nicht zwingend, aber typischerweise ein Gesamtvolumen zwischen 100 und 5000 ml, vorzugsweise zwischen 200 und 2000 ml auf. Das Volumen der einzelnen Kammern beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 2000 ml, bevorzugt zwischen 100 und 1000 ml. Bevorzugte Zwei- oder Mehrkammerbehälter weisen eine Flaschenform auf.

[0013] Zur Dosierung der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel verfügt der Zwei- oder Mehrkammerbehälter vorzugsweise über mindestens einen Ausguss, der beispielsweise in Form eines gemeinsamen Ausgusses für alle in der Flasche enthaltenen Zusammensetzungen ausgestaltet sein kann. Bevorzugt werden jedoch solche Zwei- oder Mehrkammerbehälter, bei denen jede der Aufnahmekammern des Behälters über einen eigenen Ausguss verfügt. Durch eine solche Ausgestaltung wird beispielsweise eine Kontamination einzelner Kammern durch Inhaltsstoffe aus einer anderen Kammer vermieden.

[0014] Erfindungsgemäße Kombinationsprodukte, bei denen es sich bei dem Verpackungsmittel um einen wasserlöslichen Zwei- oder Mehrkammerbehälter handelt, wobei vorzugsweise jede der Aufnahmekammern des Verpackungsmittels mit einem Ausguss versehen ist, werden bevorzugt.

[0015] Um ein flüssiges Mittel in eine vorportionierte Angebotsform zu bringen, ist die Verwendung von wasserlöslichen Folien in der Form von Beuteln üblich. Der Fachmann weiß, wie wasserlösliche Einkammer- oder Mehrkammerbeutel hergestellt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Verpackungsmittel daher aus einem wasserlöslichen Mehrkammerbeutel.

[0016] Die Dosierung der beiden fließfähigen Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B kann im Falle eines Waschmittels beispielsweise über eine Dosierschublade der Waschmaschine oder über eine separate Dosiervorrichtung wie eine Dosierkugel, welche direkt in die Waschtrommel gelegt wird, erfolgen. Im Falle eines maschinellen Geschirrspülmittelprodukts kann die Dosierung beispielsweise in die Dosierkammer in der Tür oder einen zusätzlichen Dosierbehälter im Innenraum der Geschirrspülmaschine oder direkt auf das verschmutzte Geschirr erfolgen. Alternativ können die beiden Wasch- oder Reinigungsmittel auch auf eine der Innenwände der Geschirrspülmaschine, beispielsweise die Innenseite der Tür, dosiert werden.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein wasserlöslicher Mehrkammerbeutel, der eine Einmalportion eines maschinellen Geschirrspülmittels aufweist, über die Dosierkammer oder den Besteckkasten, vorteilhafterweise aber über die Dosierkammer dosiert.

[0018] Die Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B dieser Ausführungsformen müssen unter Anwendungsbedingungen fließfähig sein. Darunter wird verstanden, dass die Zusammensetzungen A und B sich ohne weitere Hilfsmittel aus dem Verpackungsmittel in die vorgesehene Maschine oder Dosiervorrichtung dosieren lassen. Sollte das Verpackungsmittel aus einem flexiblen Material bestehen, so können die Zusammensetzungen A und/oder B auch ein derart rheologisches Verhalten zeigen, dass sie im Ruhezustand in dem Verpackungsmittel nicht fließfähig sind, sich aber durch leichten Druck des Anwenders auf das Verpackungsmittel oder durch Schütteln in einen fließfähigen Zustand überführen und somit dosieren lassen. In der Regel handelt es sich dabei um flüssige Mittel, die unter normalen Anwendungsbedingungen fließfähig sind und deren Viskositäten in einem breiten Rahmen variieren können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung zählen zu den flüssigen Zubereitungen auch gelförmige oder pastöse Mittel.

[0019] Bevorzugte Kombinationsprodukte der vorliegenden Erfindung umfassen fließfähige, insbesondere flüssige bis gelförmige Reinigungsmittel, welche sich für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmaschinen eignen. Wasserlösliche Mehrkammerbeutel mit Zusammensetzungen A und B, die sich in ihren Viskositäten deutlich unterscheiden und/oder beide Viskositäten von oberhalb 2500 mPas aufweisen, wobei mindestens die Zusammensetzung B eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas aufweist, sind bevorzugt.

[0020] Insbesondere haben sich wasserlösliche Mehrkammerbeutel als geeignet erwiesen, in welchen die Zusammensetzung B eine höhere Viskosität als die Zusammensetzung A aufweist. Derartige Ausführungsformen sind insbe-

sondere dann bevorzugt, wenn die Inhaltsstoffe der Zusammensetzung A sich schneller in der Wasch- oder Reinigungsflotte verteilen sollen und somit dem Wasch- oder Reinigungsprozess früher zur Verfügung gestellt werden sollen als Inhaltsstoffe der Zusammensetzung B. Insbesondere im Falle der wasserlöslichen Mehrkammerbehälter hat sich die höhere Viskosität der Zusammensetzung B gegenüber der Zusammensetzung A als vorteilhaft erwiesen, da so eine zeitlich verzögerte Verteilung der Zusammensetzung B gegenüber der Zusammensetzung A erreicht werden kann, ohne dass an die Folie der Mehrkammerbeutel besondere Anforderungen gestellt werden müssten, beispielsweise dass die Folie, welchen eine Kammer bildet deren Inhalt in der Wasch- oder Reinigungsflotte langsamer verteilt werden soll, gegenüber der Folie, welche die andere Kammer bildet, durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen wie beispielsweise Coating so modifiziert wird, dass sie sich langsamer löst. Genauso wenig ist es erforderlich, dass die Mehrkammerbehälter aus unterschiedlichen Folien mit unterschiedlichen Wasserlösekinetiken hergestellt werden müssen. Im Gegenteil, durch die unterschiedlichen Viskositäten der beiden Zusammensetzungen A und B können die Mehrkammerbehälter aus ein und demselben Folienmaterial hergestellt werden.

[0021] Zu den in den erfindungsgemäßen Kombinationsprodukten wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen gehören die Gerüststoffe. Zu den Gerüststoffen zählen dabei insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Co-builder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Die Gerüststoffe sind zumindest in der Zusammensetzung A enthalten, können aber auch in der Zusammensetzung B enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung B jedoch nicht mehr als 5 Gew.-% Gerüststoffe, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, und ist vorzugsweise frei von Gerüststoffen.

[0022] Als Silikate kommen 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, aber auch 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, in Betracht.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Reinigungszusammensetzungen A und/oder B in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten sind.

[0024] Bis zum heutigen Tag werden Phosphate in maschinellen Geschirrspülmitteln in weiten Teilen der Welt immer noch bevorzugt eingesetzt ist. 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.

[0025] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0026] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in den flüssigen Reinigungszusammensetzungen A und/oder B eingesetzt, so enthalten bevorzugte Kombinationsprodukte diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- und/oder Pentakaliumtriphosphat (Natrium- und/oder Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Zusammensetzung A mehr Phosphate auf als die Zusammensetzung B. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Zusammensetzung A Phosphate in Mengen von 20 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung A, auf. Die Zusammensetzung B ist vorzugsweise frei von Phosphaten.

[0027] Als organische Co-builder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Co-builder sowie Phosphonate zu nennen.

[0028] 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 milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0029] Eine weitere bedeutende Klasse der phosphatfreien Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäure und/oder ihre Salze dar. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze sowie

Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze. Der Gehalt an diesen Aminocarbonsäuren bzw. ihren Salzen kann beispielsweise, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 0,1 bis 15 Gew.-% ausmachen.

[0030] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0031] Als weiteren Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Cellulasen, Hemicellulasen, zu denen insbesondere auch Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen zählen, oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0032] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0033] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form, einer sogenannten Enzympräparation, eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion, Verkapselung oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Enzym oder Enzymen jeweils eine entsprechende Enzympräparation verstanden, wenn nicht eindeutig gekennzeichnet ist, dass das aktive Protein gemeint ist.

[0034] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat oder eine einzelne Enzympräparation mehrere Enzymaktivitäten aufweisen kann.

[0035] Wie eingangs ausgeführt, beträgt der Gewichtsanteil der Enzyme am Gesamtgewicht der fließfähigen Reinigungszusammensetzung A 0,1 bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,2 bis 9 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%. Besonders gute Reinigungsleistungen werden erzielt, wenn der Gewichtsanteil der Enzyme an der Gesamtzusammensetzung 1 bis 8 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% beträgt.

[0036] Obgleich die fließfähige Reinigungszusammensetzung B selbstverständlich auch Enzyme enthalten kann, ist es doch bevorzugt, dass der Enzymgehalt der Reinigungszusammensetzung B möglichst gering ist und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugte Kombinationsprodukte sind dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige Reinigungszusammensetzung B keine Enzyme enthält und die gesamte Enzymmenge über die fließfähige Reinigungszusammensetzung A zur Verfügung gestellt wird.

[0037] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzympräparationen, vorzugsweise feste oder flüssige Protease-Präparationen und/oder Amylase-Präparationen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die flüssige Zusammensetzung A eine Enzympräparation auf, welche Amylase enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die flüssige Zusammensetzung A eine Kombination von Protease- und Amylase-Präparationen auf.

[0038] Die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte können auch Enzymstabilisatoren beinhalten. Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomucoïd und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0039] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12} , wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

[0040] Weitere Enzymstabilisatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0041] Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat,

reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird günstigerweise durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und noch weiter durch die zusätzliche Wirkung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen.

[0042] Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel können neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen weitere wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthalten, vorzugsweise wasch- und reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Tenside, Polymere, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Alkaliträger, Duftstoffe und Parfümträger, Farbstoffen und Konservierungsmittel. Bleichmittel und Bleichaktivatoren, insbesondere flüssige Bleichaktivatoren können ebenfalls vorhanden sein. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

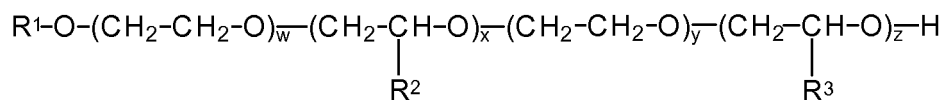
[0043] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

[0044] Zu den anionischen Tensiden zählen solche mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonatgruppe, vorzugsweise ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkansulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten. Bevorzugt sind hierbei C₁₂-C₁₈-Fettalkohol-Sulfate, z.B. Sulfopon K 35 (BASF, Deutschland), ethoxylierte C₁₂-C₁₄-Alkoholsulfate, z.B. Texapon N70 (BASF, Deutschland), sekundäre C₁₃-C₁₇-Alkansulfonate, z.B. Hostapur SAS 93 (Clariant, Deutschland), sowie lineare C8-C18-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat oder C₉-C₁₃-Benzolsulfonat.

[0045] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Zu diesen zählen beispielsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole oder Fettalkohole wie auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide.

[0046] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, insbesondere der alkoxylierten linearen C₈-C₁₈-Alkohole oder der methylverzweigten geradkettigen oder ungeradkettigen Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden mit besonderem Vorzug eingesetzt.

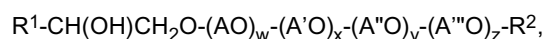
[0047] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0048] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0049] Tenside der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein-bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest 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) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

[0050] Ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside weisen in einer bevorzugten Ausführungsform die allgemeine Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R² auf, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0051] Der Zusatz dieser nichtionischen Tenside hat sich insbesondere in Bezug auf die Klarspüleistung und die

Trocknung als vorteilhaft erwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf die Summe der Zusammensetzungen A und B, nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

[0052] Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ enthält, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel $C_{6-22}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$, zum Beispiel die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0053] Als weiteres nichtionisches Tensid ist ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20-120}-R^2$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, besonders bevorzugt.

[0054] Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0055] Auch Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ sind bevorzugt, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten $[CH_2CH(CH_3)O]$ und $[CH_2CH_2O]$ randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

[0056] Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside zählen auch 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.

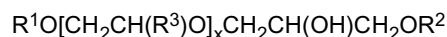
[0057] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ 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.

[0058] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0059] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30,

vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0060] Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel R¹O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR², wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;

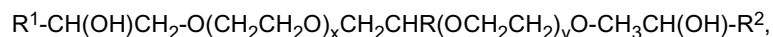
Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und

M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴ steht, wobei

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

[0061] Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel

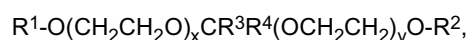


wobei

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

[0062] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², 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-CH₂-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

[0063] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel



in der

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

[0064] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², in der OR³ und R⁴ für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

[0065] Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², in der die Reste R¹ und R² 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.

[0066] Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², in der einer der Reste R¹ und R² verzweigt ist.

[0067] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0068] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten 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 bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0069] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten,

die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0070] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Klarspüleistung und Trocknung deutlich verbessert werden.

[0071] Der Gehalt der nichtionischen Tenside, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

[0072] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten als weiteren Bestandteil mindestens ein anionisches Polymer. Bevorzugte anionische Polymere sind hierbei die copolymeren Polycarboxylate und die copolymeren Polysulfonate (Sulfopolymere). Auch Mischungen dieser Polymere können eingesetzt werden. Der Gewichtsanteil des anionischen Polymers bezogen auf die Gesamtzusammensetzungen, beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%.

[0073] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung umfasst ein oder mehrere copolymeren anionische Polymere, die ausgewählt sind aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate sowie der Sulfopolymere. Durch eine derartige Mischung von anionischen Copolymeren kann eine Verbesserung der Klarspül- und Trocknungseigenschaften dieser Mittel bei gleichzeitig geringer Belagsbildung erreicht werden.

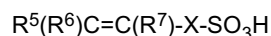
[0074] Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0075] Bevorzugte copolymeren Sulfopolymere enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0076] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

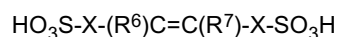
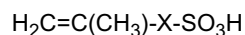
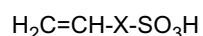
[0077] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen.

[0078] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0079] Unter diesen Monomeren sind solche der Formeln



[0080] Bevorzugt, in denen R⁶ und R⁷ 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-.

[0081] 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.

[0082] 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.

[0083] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren 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.

[0084] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymeren kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 gmol⁻¹ aufweisen.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymeren 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 maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0086] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel mindestens ein anionisches Copolymer, umfassend

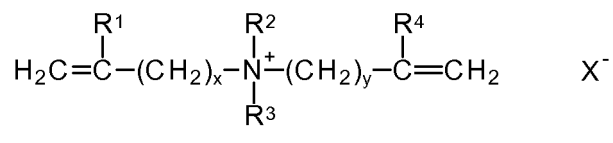
- i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
- iii) nichtionische Monomer(e).

[0087] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ 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 R⁴ 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.

[0088] 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-Dimethylhexen-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, 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.

[0089] Auch kationische bzw. amphotere Polymere können geeignet sein. Zu diesen zählen beispielsweise Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, Polyethylenimin, Copolymeren der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, quaternierte Ammoniumsalz-Polymeren. Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere, wie sie in den Offenlegungsschriften WO 2010/107554 und WO 2010/000629 beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um Polymere, enthaltend

- a) mindestens ein Monomer gemäß der Formel



wobei

R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁₋₆-Alkyl stehen;

EP 2 879 973 B1

R² und R³ unabhängig voneinander für C₁₋₆-Alkyl, Hydroxy-C₁₋₆-alkyl oder Amino-C₁₋₆-alkyl stehen;
m und n unabhängig voneinander für einen Wert von 1 bis 3 stehen;
X⁻ für ein Gegenion steht;

- 5 b) mindestens ein hydrophiles Monomer, das mindestens eine Säure-Gruppe trägt;
 c) mindestens ein hydrophiles nichtionisches Monomer.

10 **[0090]** Als Alkaliträger gelten beispielsweise die Hydroxide, vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, die Carbonate, Hydrogencarbonate oder Sesquicarbonat, vorzugsweise Alkalimetallcarbonate bzw. Alkalimetallhydrogencarbonate oder Alkalimetallsesquicarbonat, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalimetallhydroxide und Alkalicarbonate, insbesondere Natriumhydroxid, Kaliumhydroxide, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

15 **[0091]** Es hat sich gezeigt, dass sich die Leistung der Reinigungsmittel durch organische Lösungsmittel verbessern lässt. Diese organischen Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Dirole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei "wasserlösliche" Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

20 **[0092]** Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

25 **[0093]** Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine.

30 **[0094]** Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

35 **[0095]** Weiterhin können Konservierungsmittel in den Mitteln enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamide, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

45 **[0096]** Phosphonate werden in der Regel als Komplexierungsmittel eingesetzt werden; sie können in der Zusammensetzung A oder in der Zusammensetzung B oder sowohl in der Zusammensetzung A als auch der Zusammensetzung B eingesetzt werden. Bevorzugte Phosphonate sind Hydroxyethan-di-phosphonate und Diethylen-triamin-penta(methylenphosphonate). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält zumindest die Zusammensetzung B Phosphonat, vorzugsweise enthalten sowohl Zusammensetzung A als auch Zusammensetzung B Phosphonate. Der Gehalt der Mittel an Phosphonaten beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

50 **[0097]** Der pH-Wert bei 20 °C der Zusammensetzungen A und B liegt im üblichen Rahmen. Vorzugsweise weist die enzymhaltige Zusammensetzung A einen pH-Wert (20°C) zwischen 6 und 9 auf; der pH-Wert der Zusammensetzung B ist abhängig von den jeweils gewählten Inhaltsstoffen, kann aber durchaus höher sein als der pH-Wert der Zusammensetzung A.

55 **[0098]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung B ein Peroxobleichmittel, Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren. Während im Prinzip jedes der bekannten Peroxobleichmittel eingesetzt

werden kann, ist es doch insbesondere bevorzugt, dass die Zusammensetzung B ein Percarbonat oder eine Peroxocarbonsäure, beispielsweise aus der Verbindungsklasse der Imidoperoxocarbonsäuren enthält.

[0099] Als Peroxocarbonsäure kommen beispielsweise Peroxoameisensäure, Peroxoessigsäure, Peroxopropionsäure, Peroxohexansäure, Peroxobenzoessäure und deren substituierte Derivate wie m-Chlorperoxobenzoessäure, die Mono- oder Di-Peroxophthalsäuren, 1,12-Diperoxododecandisäure, Nonylamidoperoxoadipinsäure, 6-Hydroxyperoxohexansäure, 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure, N,N'-terephthaloyl-di-6-aminoperoxohexansäure und Mischungen aus diesen in Betracht. Dabei ist der Einsatz von Imidoperoxocarbonsäuren bevorzugt. Zu den besonders bevorzugten Imidoperoxocarbonsäuren gehört 6-Phthalimidoperoxohexansäure.

[0100] Die einzelnen Teilzusammensetzungen können fest, pastös oder flüssig sein oder auch Mischungen von festen mit flüssigen oder pastösen Bestandteilen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt in der Zusammensetzung B eine wässrige Dispersion einer Peroxocarbonsäure vor, welche zwischen 1 und 40 Gew.-% einer Peroxocarbonsäure enthalten kann. Vorteilhafterweise enthält die wässrige Dispersion zwischen 1 und 20 Gew.-% Imidoperoxocarbonsäure und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Imidoperoxocarbonsäure, vor allem 6-Phthalimidoperoxohexansäure.

[0101] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung B sowohl Peroxobleichmittel als auch Phosphonat. In vorteilhafter Weise beträgt das Gewichtsverhältnis des Peroxobleichmittels zu dem Phosphonat 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 4:1, wobei eine Zu-Peroxobleichmittels zu dem Phosphonat 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 4:1, wobei eine Zusammensetzung B insbesondere bevorzugt ist, welche Peroxobleichmittel, vor allem vom Typ der Imidoperoxocarbonsäuren, und Phosphonat in einem Gewichtsverhältnis oberhalb von 1:1 aufweist.

[0102] Die Zusammensetzungen A und B können in jedem beliebigen Verhältnis zueinander vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung macht der Anteil der Zusammensetzung A an der Gesamtzusammensetzung jedoch 40 bis 98 Gew.-% und insbesondere 50 bis 95 Gew.-% aus, während der Anteil der Zusammensetzung B an der Gesamtzusammensetzung 2 bis 60 Gew.-% und insbesondere 5 bis 50 Gew.-% ausmacht.

[0103] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein automatisches Wasch- oder Reinigungsmittelverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittelverfahren beansprucht, wobei aus einem erfindungsgemäßen Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und mindestens zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche von einander getrennte, fließfähige Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B in eine in der Maschine vorgesehene oder in eine separate Dosiervorrichtung oder direkt in die Maschine dosiert werden und anschließend der Wasch- oder Reinigungsvorgang in Gang gesetzt wird. Die beiden Zusammensetzungen A und B weisen dabei folgende Zusammensetzungen auf

A:

- 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzympräparation;
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und

B:

- weniger als 0,1 Gew.-% Enzympräparation;
- 0,5 bis 90 Gew.-% Wasser;
- sowie mindestens einen weiteren Inhaltsstoff von Wasch- oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise mindestens ein Peroxobleichmittel,

wobei die beiden Zusammensetzungen A und B jeweils auf eine Viskosität von größer als 1500 mPas eingestellt worden sind, wobei mindestens die Zusammensetzung B eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas aufweist.

Beispiele

[0104] Im Fall des erfindungsgemäßen Produkts wurden je 20 g der Zusammensetzungen A und B aus einer Zweikammerflasche in die Dosierkammer eines Geschirrspülers vom Typ Miele G698SC (Programm 50 °C; Wasser einer Wasserhärte von 21° dH) gegeben und unter IKW-Standardbedingungen gegen ein Vergleichsprodukt getestet, wobei die Zusammensetzung B des Vergleichsprodukts eine deutlich niedrigere Viskosität als die Zusammensetzung B des erfindungsgemäßen Produkts aufwies.

Tabelle 1: Zusammensetzung A in Gew.-%

Zusammensetzung A	Produkt	Vergleich
Tripolyphosphat	23	23
Protease-Zubereitung	3,0	3,0
Amylase-Zubereitung	1,00	1,0
Fettalkohol-(EO) ₂₂ -2-hydroxyalkylether	5,0	5,0
Acrylsäure-Sulfopolymer (Na-Salz)	12,0	12,0
Phosphonat	2,4	2,4
Natriumcitrat	5,0	5,0
Monoethanolamin	7,0	7,0
Restbestandteile und Wasser	Ad 100	Ad 100
Viskosität (Brookfield Viscometer DV-II+Pro; Spindel 25, 50 rpm, 20°C)	4200 mPas	4200 mPas

Tabelle 2: Zusammensetzung B in Gew.-%

Zusammensetzung B	Produkt	Vergleich
6-Phthalimidoperoxohehexansäure	4	4
Phosphonat	0,6	0,6
Xanthan Gum	1,5	< 0,5
Wasser	Ad 100	Ad 100
Viskosität (Brookfield Viscometer DV-II+Pro; Spindel 25, 50 rpm, 20°C)	4000 mPas	350 mPas

Tabelle 3: Reinigungsergebnisse für verschiedene Anschmutzungen

	Tee	Eigelb	Stärkemix
Produkt	9,0	2,4	8,0
Vergleich	8,0	2,1	7,0

[0105] Während bei Anschmutzungen wie Milch, Hackfleisch und Haferflocken für das erfindungsgemäße Produkt und das Vergleichsprodukt nahezu identische Reinigungsleistungen gefunden wurden, sind bei Eigelb und insbesondere bei Tee und Stärkeanschmutzungen die Vorteile des erfindungsgemäßen Produkts gegenüber dem Vergleichsprodukt deutlich sichtbar.

Patentansprüche

1. Kombinationsprodukt, umfassend ein Verpackungsmittel und mindestens zwei in diesem Verpackungsmittel befindliche voneinander getrennte, fließfähige Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B, wobei die Zusammensetzungen A und B jeweils enthalten

A:

- 10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e);
- 0,1 bis 10 Gew.-% Enzympräparation;
- 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser; und

B:

- weniger als 0,1 Gew.-% Enzympräparation;
- 0,5 bis 90 Gew.-% Wasser sowie
- mindestens einen weiteren Inhaltsstoff von Wasch- oder Reinigungsmitteln;

dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Zusammensetzungen A und B jeweils eine Viskosität von größer als 1500 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 50 rpm, 20°C) aufweisen, wobei mindestens die Zusammensetzung B eine Viskosität zwischen 3500 und 6500 mPas aufweist.

2. Kombinationsprodukt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verpackungsmittel einen wasserunlöslichen Zwei- oder Mehrkammerbehälter darstellt, wobei vorzugsweise jede der Aufnahmekammern des Verpackungsmittels mit einem Ausguss versehen ist.
3. Kombinationsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Viskosität der Zusammensetzung A oberhalb 2000 mPas beträgt.
4. Kombinationsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B ein Peroxobleichmittel, vorzugsweise eine Peroxocarbonsäure, insbesondere eine Imidoperoxocarbonsäure, aufweist.
5. Kombinationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B eine wässrige Dispersion darstellt, welche 1 bis 40 Gew.-%, einer Peroxocarbonsäure, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% einer Iminoperoxocarbonsäure enthält.
6. Kombinationsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Zusammensetzung A und/oder B Phosphonate enthalten sind.
7. Kombinationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung B Peroxobleichmittel und Phosphonat enthält, wobei vorzugsweise auch in der Zusammensetzung A Phosphonat enthalten ist.
8. Kombinationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Zusammensetzung B Peroxobleichmittel zu Phosphonat im Gewichtsverhältnis 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 4:1 vorliegt, wobei eine Zusammensetzung B insbesondere bevorzugt ist, welche Peroxobleichmittel, vor allem vom Typ der Imidoperoxocarbonsäuren, und Phosphonat in einem Gewichtsverhältnis oberhalb von 1:1 aufweist.
9. Kombinationsprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Zusammensetzung A an der Gesamtzusammensetzung 40 bis 98 Gew.-% und insbesondere 50 bis 95 Gew.-% ausmacht, während der Anteil der Zusammensetzung B an der Gesamtzusammensetzung 2 bis 60 Gew.-% und insbesondere 5 bis 50 Gew.-% ausmacht.
10. Automatisches Wasch- oder Reinigungsmittelverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittelverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus einem Kombinationsprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 die Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen A und B in eine in der Maschine vorgesehene oder in eine separate Dosier- vorrichtung oder direkt in die Maschine dosiert werden und anschließend der Wasch- oder Reinigungsvorgang in Gang gesetzt wird.

Claims

1. A combination product, comprising a packaging means and at least two flowable washing or cleaning compositions A and B which are separated from one another and located in said packaging means, the compositions A and B containing in each case:

A:

- 10 to 75 wt.% builder(s);

- 0.1 to 10 wt.% enzyme preparation;
- 24.9 to 89.9 wt.% water; and

B:

5

- less than 0.1 wt.% enzyme preparation;
- 0.5 to 90 wt.% water; and
- at least one additional ingredient of washing or cleaning agents; **characterized in that** the two compositions A and B each have a viscosity of greater than 1500 mPas (measured using a Brookfield Viscometer DV-II+Pro, spindle 25, 50 rpm, 20 °C), at least composition B having a viscosity of between 3500 and 6500 mPas.

10

2. The combination product according to claim 1, **characterized in that** the packaging means is a water-insoluble two- or multi-component container, preferably each of the receiving chambers of the packaging means being provided with an outlet.

15

3. The combination product according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the viscosity of composition A is over 2000 mPas.

20

4. The combination product according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** composition B comprises a peroxy bleaching agent, preferably a peroxydicarboxylic acid, in particular an imidoperoxydicarboxylic acid.

25

5. The combination product according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** composition B is an aqueous dispersion which contains 1 to 40 wt.% of a peroxydicarboxylic acid, preferably 1 to 20 wt.%, in particular 1 to 10 wt.% of an imidoperoxydicarboxylic acid.

6. The combination product according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** phosphonates are contained in composition A and/or B.

30

7. The combination product according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** composition B contains peroxy bleaching agent and phosphonate, phosphonate preferably also being contained in composition A.

35

8. The combination product according to one of claims 1 to 7, **characterized in that**, in composition B, peroxy bleaching agent is present in a weight ratio to phosphonate of 0.5:1 to 5:1, preferably 1:1 to 4:1, a composition B which comprises peroxy bleaching agent, in particular of the imidoperoxydicarboxylic acid type, and phosphonate in a ratio above 1:1 being particularly preferred.

40

9. The combination product according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** the proportion of composition A in the total composition makes up 40 to 98 wt.% and in particular 50 to 95 wt.%, while the proportion of composition B in the total composition makes up 2 to 60 wt.% and in particular 5 to 50 wt.%.

45

10. An automatic washing or cleaning agent method, in particular an automatic dishwashing agent method, **characterized in that**, from a combination product according to one of claims 1 to 9, the washing or cleaning compositions A and B are dosed into a dosing apparatus that is provided in the machine or is separate or are dosed directly into the machine, and subsequently the washing or cleaning process is started.

Revendications

50

1. Produit combiné comprenant un moyen d'emballage et au moins deux compositions de lavage ou de nettoyage A et B fluides, séparées l'une de l'autre et contenues dans le moyen d'emballage, les compositions A et B contenant respectivement

A :

55

- 10 à 75 % en poids d'au moins un adjuvant ;
- 0,1 à 10 % en poids de préparation enzymatique ;
- 24,9 à 89,9 % en poids d'eau ; et

EP 2 879 973 B1

B : moins de 0,1% en poids de préparation enzymatique ;

- 0,5 à 90 % en poids d'eau et
- au moins un autre constituant d'agents de lavage ou de nettoyage ;

5

caractérisé en ce que les deux compositions A et B ont chacune une viscosité supérieure à 1500 mPa.s (mesurée avec un viscosimètre Brookfield DV-II + Pro, broche 25, 50 tours par minute, 20°C), au moins la composition B ayant une viscosité comprise entre 3500 et 6500 mPa.s.

- 10
2. Produit combiné selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le moyen d'emballage est un récipient à deux chambres ou plus insoluble dans l'eau, chacune des chambres de réception du moyen d'emballage étant de préférence munie d'un bec verseur.
- 15
3. Produit combiné selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la viscosité de la composition A est supérieure à 2000 mPa.s.
4. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la composition B comprend un agent de blanchiment peroxy, de préférence un acide percarboxylique, en particulier un acide imido-percarboxylique.
- 20
5. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la composition B est une dispersion aqueuse contenant de 1 à 40 % en poids d'un acide percarboxylique, de préférence de 1 à 20% en poids, en particulier de 1 à 10% en poids, d'un acide iminopercarboxylique.
- 25
6. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la composition A et/ou B contient des phosphonates.
7. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la composition B contient un agent de blanchiment peroxy et un phosphonate, la composition A contenant de préférence aussi un phosphonate.
- 30
8. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la composition B a un rapport en poids agent de blanchiment peroxy au phosphonate de 0,5:1 à 5:1, de préférence 1:1 à 4:1, une composition B particulièrement préférée contenant de l'agent de blanchiment peroxy, en particulier du type acide imidopercarboxylique et du phosphonate dans un rapport en poids supérieur à 1:1.
- 35
9. Produit combiné selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la proportion de la composition A, rapportée à toute la composition, est de 40 à 98 % en poids et en particulier de 50 à 95 % en poids, tandis que la proportion de la composition B, rapportée à toute la composition, est de 2 à 60 % en poids et en particulier de 5 à 50 % en poids.
- 40
10. Procédé de lavage ou de nettoyage automatique, en particulier procédé de lavage de vaisselle en machine, **caractérisé en ce que** les compositions de lavage ou de nettoyage A et B sont dosées, à partir d'un produit combiné selon l'une des revendications 1 à 9, dans un dispositif de dosage prévu dans la machine ou dans un dispositif de dosage séparé ou directement dans la machine, puis le processus de lavage ou de nettoyage est mis en route.

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007025665 A [0002]
- WO 2007025666 A [0002]
- WO 9718287 A [0039]
- WO 2010107554 A [0089]
- WO 2010000629 A [0089]