(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
02. August 2018 (02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/138122 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 17/00 (2006.01) *C11D 3/38* (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01) *C11D 17/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/051668

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2018 (24.01.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 201 095.9
24. Januar 2017 (24.01.2017) DE

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

(72) Erfinder: **VOCKENROTH, Inga Kerstin**; Mindenerstr. 119, 40227 Düsseldorf (DE). **DORRA, Klaus**; Ziegeleiweg 36, 40591 Düsseldorf (DE). **WEBER, Thomas**; Herrenweg 7 b, 41541 Dormagen (DE). **SCHULZ, Alexander**; Max-Fiedler-Str. 12, 45128 Essen (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2018/138122 A1

(54) Title: SURFACTANTS IN CAPSULES WITH OPTIMIZED CLOUD POINT

(54) Bezeichnung: TENSIDE IN KAPSELN MIT OPTIMIERTEM TRÜBUNGSPUNKT

(57) Abstract: The present invention relates to a surfactant formulation comprising at least one liquid surfactant in a water-soluble envelope, and to washing or cleaning agents, in particular dishwasher agents, preferably automatic dishwasher detergents, which contain a corresponding surfactant formulation in a water-soluble envelope.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tensidformulierung, welche mindestens ein flüssiges Tensid in einer wasserlöslichen Umhüllung umfasst, sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, welche eine entsprechende Tensidformulierung in einer wasserlöslichen Umhüllung enthalten.

Tenside in Kapseln mit optimiertem Trübungspunkt

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tensidformulierung, welche mindestens ein flüssiges Tensid in einer wasserlöslichen Umhüllung umfasst, sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, welche eine entsprechende Tensidformulierung in einer wasserlöslichen Umhüllung enthalten.

Tenside werden in unterschiedlichen Bereichen des Alltags eingesetzt. Ein prominenter Bereich ist dabei die Verwendung als Wasch- oder Reinigungsmittel und insbesondere als Geschirrspülmittel. Dies umfasst neben Handgeschirrspülmitteln auch solche, die in der automatischen Reinigung von Geschirr, also in Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden können.

Feste Wasch- oder Reinigungsmittel haben dabei den Vorteil, dass sie, im Gegensatz zu flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, keine Konservierungsstoffe benötigen. Flüssige Angebotsformen setzen sich zunehmend am Markt durch, insbesondere auf Grund ihrer schnellen Löslichkeit und damit verbundenen schnellen Verfügbarkeit der enthaltenen aktiven Inhaltsstoffe. Dies bietet dem Verbraucher die Möglichkeit, zeitverkürzte Spülprogramme zu verwenden und dennoch eine gute Reinigungsleistung zu erhalten.

Eine manuelle Reinigung von harten Oberflächen und insbesondere von Geschirr tritt im Alltag vermehrt in den Hintergrund. Hiermit verbunden ist die Anforderung des Verbrauchers, dass maschinell gereinigtes Geschirr besonders gut und sogar besser gereinigt wird, als bei der manuellen Reinigung. Entsprechend wird auch ein auf den ersten Blick von Speise- oder Getränkeresten völlig gereinigtes Geschirr dann nicht als einwandfrei gereinigt bewertet, wenn es nach der maschinellen Reinigung noch kleine Flecken aufweist. Bei solchen Flecken kann es sich beispielsweise um lokal begrenzte Flecken (sogenannte Spottings) oder um Belagsbildungsflecken (sogenanntes Filming) handeln, die insbesondere durch eine nicht ausreichende Klarspülleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels hervorgerufen werden.

Der Zusatz von Klarspülern am Ende eines Spülprogramms bei der maschinellen Reinigung soll dafür sorgen, dass das Reinigungswasser beziehungsweise Spülwasser möglichst vollständig vom

Spülgut abläuft. Hierdurch soll erreicht werden, dass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

Im Stand der Technik sind unterschiedliche Ansätze beschrieben, mit welchen die Klarspülleistung verbessert werden kann. So schlägt die EP-A-0851024 eine zweischichtige Reinigungsmitteltablette vor. In der diesbezüglich relevanten zweiten Schicht sind ein Azidifizierungsmittel und ein kontinuierliches Medium mit einem Schmelzpunkt zwischen 55 °C und 70 °C sowie Belagsinhibitoren enthalten. Durch das hochschmelzende kontinuierliche Medium sollen Säure- und Belagsinhibitoren verzögert freigesetzt werden und einen Klarspüleffekt bewirken.

Gerade flüssige Tenside (flüssig bei 20° C) sind besonders geeignet um die Klarspülleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln zu verbessern. Insbesondere die Verringerung des Spottings auf Glas und Porzellan steht hier im Vordergrund. Trotz unterschiedlicher im Stand der Technik beschriebener Lösungen besteht weiterhin Bedarf die Klarspülleistung zu verbessern.

Neben der Verbesserung der Klarspülleistung haben sich Verbraucher zunehmend an ein bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Wasch- oder Reinigungsmittel wie Geschirrspülmitteln gewöhnt. Insbesondere feste Produkte in Form von Tabletten erfreuen sich zunehmender Beliebtheit. Problematisch bei diesen ist, dass die für die Klarspülleistung bevorzugten flüssige Tenside nur schwierig in entsprechende pulverförmige Reinigungsmittel und insbesondere solche in Form von Tabletten eingebracht werden können. Bei zu hohen Mengen an flüssigen Tensiden verklebt das Pulver und lässt sich nicht mehr pressen oder in anderer Form in Einzelportionen verarbeiten.

Es besteht somit Bedarf an der Bereitstellung einer Tensidformulierung, welche die Klarspülleistung verbessert und gleichzeitig mit einer Tablette oder Allgemein mit einem festen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel insbesondere in portionierter Form kombiniert werden kann. Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe konnte gelöst werden durch eine Tensidformulierung in einer wasserlöslichen Umhüllung, wobei der Trübungspunkt der Tensidformulierung oberhalb der Freisetzungstemperatur der Umhüllung liegt.

In einer ersten Ausführungsform betrifft die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe daher eine Tensidformulierung mit einem Trübungspunkt T_{CP} in einer wasserlöslichen Umhüllung mit einer Freisetzungstemperatur T_F, dadurch gekennzeichnet, dass
die Tensidformulierung ein, zwei oder mehrere flüssige Tenside umfasst und

der Trübungspunkt T_{CP} der Tensidformulierung um 5 °C bis 40 °C über der Freisetzungstemperatur T_F der Umhüllung liegt. Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine flüssige Tensid ein nichtionisches Tensid.

Eine erfindungsgemäße Tensidformulierung ermöglicht eine besonders gute Klarspülleistung. Die Klarspülleistung flüssiger nichtionischer Tenside und Tensidformulierungen ist in der Nähe des Trübungspunktes am Höchsten. Die erfindungsgemäße Formulierung in der wasserlöslichen Umhüllung ermöglicht nun, dass vor dem Erreichen der Trübungstemperatur beziehungsweise des Trübungspunktes T_{CP} die Tensidformulierung wenigstens teilweise aus der Umhüllung freigesetzt wird. Somit wird eine rechtzeitige Freisetzung des wenigstens einen flüssigen Tensids in einem Wasch- oder Reinigungsgang sichergestellt. Gleichzeitig ermöglicht die wasserlösliche Umhüllung die Kombination der Tensidformulierung mit beliebigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, deren Klarspülleistung so verbessert werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelles Geschirrspülmittel, welches eine erfindungsgemäße Tensidformulierung ausweist. Besonders bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel ein portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel. Insbesondere ist es ein kompaktiertes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, das zwei oder mehr Phasen aufweist, wobei eine der Phasen eine feste, insbesondere komprimierte Phase und die andere Phase eine Tensidformulierung in einer wasserlöslichen Umhüllung wie vorliegend beschrieben ist.

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

„Mindestens ein“ oder "wenigstens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, das heißt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art

des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. „Mindestens ein Bleichkatalysator“ bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichkatalysator, das heißt dass eine Art von Bleichkatalysator oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichkatalysatoren gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

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

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung. Werden in der vorliegenden Anmeldungen Aggregatzustände (fest, flüssig) genannt, so beziehen diese sich, wenn nicht anders angegeben, auf Raumtemperatur (20°C) bei Normaldruck von 1bar.

Erfindungsgemäß ermöglichen die neuen Tensidformulierungen in einer wasserlöslichen Umhüllung ein einfaches Einbringen von flüssigen Tensiden, die sich positiv auf die Klarspülleistung und insbesondere auf die Verringerung des Spottings auf Glas und Porzellan auswirken. Überraschenderweise wird auch die Ablagerung von Fett im Filter verringert.

Freisetzungstemperatur T_F im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Temperatur, bei der die Tensidformulierung aus der wasserlöslichen Umhüllung austreten kann. Dabei kann die wasserlösliche Umhüllung zu diesem Zeitpunkt beispielsweise verformt oder bereits im Wesentlichen in einem Lösungsmittel gelöst sein. Die Art der Freisetzung der Tensidformulierung ist dabei irrelevant. Die Freisetzungstemperatur definiert somit die Temperatur ab der die Tensidformulierung in die Umgebung abgegeben wird.

Erfindungsgemäß wird die Freisetzungstemperatur T_F in Wasser bei 20 °C (und Normaldruck von 1bar) bestimmt. Ein mit Leitungswasser (T= 20°C) gefülltes Becherglas wird mit einem Rührstab (Magnetrührer) versehen und auf eine Heizplatte gestellt. Die Tensidformulierung in der Umhüllung wird auf einer Vorrichtung so in das Becherglas eingebracht, dass die Tensidformulierung vollständig vom Wasser umgeben ist, nicht jedoch unmittelbar mit dem Rührstab in Kontakt kommt. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass im Inneren des Becherglases eine Vorrichtung

eingebracht wird, die die freie Bewegung des Rührstabes und die Bewegung des Wassers nicht hindert. Auf diese Vorrichtung kann dann die Tensidformulierung in der Umhüllung auf einer geeigneten Unterlage, beispielsweise auf eine Uhrglas oder einem Gitter, in das Becherglas eingebracht werden. Somit besteht ein räumlicher Abstand zwischen dem Boden des Becherglases, auf welchem sich der Rührstab befindet, und der erfindungsgemäßen Tensidformulierung, um einen direkten Kontakt zwischen Rührstab und wasserlöslicher Umhüllung zu vermeiden. Dennoch ist die Tensidformulierung vollständig von Wasser umgeben. So können die Bedingungen, die in einer Geschirrspülmaschine vorherrschen, nachgebildet werden. Im Inneren des Becherglases befindet sich weiterhin ein Thermometer, welches in Höhe der erfindungsgemäßen Tensidformulierungen die Temperatur des Wassers misst.

Das Wasser im Becherglas wird mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 bis 1000 U/min gerührt und mit einer Aufheizrate von 1 bis 2 °C/min erwärmt. Durch das Rühren erfolgt eine gleichmäßige Erwärmung des Wassers im Becherglas. Die Rührgeschwindigkeit ist so eingestellt, dass hierdurch die wasserlösliche Umhüllung nicht unmittelbar beschädigt wird.

Die Freisetzungstemperatur entspricht der Temperatur, bei welcher der Austritt der Tensidformulierung beobachtet werden kann. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Tensidformulierung mit einem Farbstoff eingefärbt ist. Geeignete Farbstoffe zum Einfärben von Tensidformulierungen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Die Freisetzung des eingefärbten Farbstoffes kann dann optisch ohne weitere Hilfsmittel beobachtet werden.

Der Trübungspunkt ist diejenige Temperatur, bei der eine Tensidformulierung trüb wird. Bevorzugt ist der Trübungspunkt T_{CP} der Tensidformulierung im Bereich von 20 °C bis 75 °C, insbesondere von 40 °C bis 75 °C, bevorzugt von 50 °C bis 70 °C. Der Trübungspunkt wird gemäß DIN EN 1890:2006-9 bestimmt. Die Bestimmung erfolgt in Zweifelsfällen als 10 Gew.-%ige Lösung des Tensids in 25 Gew.-%ige Butyldiglykol-(Diethylenglycolmono-n-butylether-)lösung in Wasser wie es vorstehend genannter DIN-Vorschrift beschrieben ist.

Die erfindungsgemäße Tensidformulierung wird bevorzugt in einem Wasch- oder Reinigungsmittel zur maschinellen Reinigung von festen Oberflächen, insbesondere von Geschirr eingesetzt. Die hier übliche Reinigungstemperatur der jeweiligen Programme liegt üblicherweise im Bereich von 40 °C bis 75 °C. Zu Beginn und am Ende eines Reinigungsprogramms wird diese Temperatur häufig nicht erreicht, sondern es herrschen geringere Temperaturen. Der Trübungspunkt T_{CP} der Tensidformulierung liegt nun im Bereich der Temperaturen, welche bei einer Reinigung vorherrschen. Liegt der Trübungspunkt unterhalb der genannten Temperatur, kann sich das Tensid nicht gleichmäßig verteilen, weil es zu schnell ausfällt. Bei zu hohem Trübungspunkt wird die Temperatur nicht oder nur zu kurz erreicht, sodass auch hier der gewünschte Effekt, nämlich die

Verbesserung der Klarspülleistung, nicht oder nicht in dem gewünschten Maße erreicht werden kann.

Aufgrund des Trübungspunkts T_{CP} und der Freisetzungstemperatur T_F der Umhüllung ergibt sich eine Differenz zwischen diesen beiden, wobei $T_{CP} – T_F$ im Bereich von 5 °C bis 40 °C, insbesondere im Bereich von 5 °C bis 20 °C liegt. Diese Differenz sorgt dafür, dass die flüssige Tensidformulierung noch vor Erreichen des Trübungspunktes freigesetzt wird. Die wasserlösliche Umhüllung muss dabei nicht vollständig aufgelöst sein. An der Freisetzungstemperatur wird die wasserlösliche Umhüllung üblicherweise porös, ist also nicht mehr in der Lage, die Tensidformulierung stabil im Inneren zu behalten, so dass es zu einer Freisetzung kommt.

Die wasserlösliche Umhüllung kann beispielsweise in Form einer Tasche, eines Beutels oder einer Kapsel vorliegen. Unterschiedliche geometrische Formen sind dabei möglich. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Kapsel, welche in einer runden oder ovalen Form vorliegt.

Entsprechend runde oder ovale Formen oder Formen, die an dieser angenähert sind, können besonders gut mit einem festen und insbesondere einem kompaktierten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt einem maschinellen Geschirrspülmittel kombiniert werden. Hier kann eine entsprechende feste Phase derart in eine Form gebracht werden, dass eine Mulde entsteht, welche im Wesentlichen die Form der Umhüllung aufweist. In diese Mulde kann die Umhüllung dann eingebracht und fixiert werden.

Eine runde oder ovale Form ist zudem eine ansprechende Form für den Verbraucher. Entsprechende Perlen sind als Tensidzusätze weit verbreitet und können gegebenenfalls durch eine farbliche Gestaltung einen zusätzlichen Kaufanreiz bieten.

Die wasserlösliche Umhüllung umfasst ein oder mehrere wasserlösliche Materialien. Bevorzugt umfasst es ein wasserlösliches Material.

Der Begriff „wasserlöslich“, wie er hierin verwendet wird, bedeutet „wasserlöslich“ im eigentlichen Sinn, aber auch „wasserdisintegrierbar“. Der Begriff „wasserlöslich“ im eigentlichen Sinn bezieht sich auf die Eigenschaft einer Substanz oder eines Objektes, dass sie oder es eine Löslichkeit in destilliertem Wasser, gemessen bei 25 °C, von mindestens 0,1 g/l aufweist. In einigen Ausführungsformen weisen die Substanz und das Objekt eine Löslichkeit von mindestens 0,1 bis 500 g/l, gemessen bei 25 °C, auf. Der Begriff „wasserdisintegrierbar“ bedeutet, dass die Substanz oder das Objekt bei Kontakt mit Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 60°C und insbesondere zwischen 20 und 45°C innerhalb von 15, vorzugsweise innerhalb von 10 Minuten in kleine Teile zerfällt.

Geeignete wasserlösliche Materialien sind polymere Materialien, wie beispielsweise Polyvinylalkohole (gegebenenfalls teilweise alkoxyliert oder acetalisiert), Polyakrylate, Polyurethane. Polyethylenoxide, Polyvinylalkoholcopolymere, Cellulose und deren Derivate, wie insbesondere Methylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). Die wasserlösliche Umhüllung kann auch weiter Additive, wie beispielsweise Farbstoffe oder Glanzstoffe enthalten, um ein attraktives äußeres Erscheinungsbild zu ermöglichen.

Besonders bevorzugt umfasst die wasserlösliche Umhüllung Gelatine, ein Stoffgemisch aus tierischen Proteinen, dessen Hauptbestandteil denaturiertes bzw. hydrolysiertes Kollagen ist. Besonders bevorzugt ist sie eine Gelatinekapsel. Diese kann beispielsweise aus einer Mischung aus einem Gelatinegranulat, Glycerin und/oder Sorbitol und Wasser, bevorzugt Gelatinegranulat, Glycerin und Wasser erhalten werden, welche dann getrocknet wird. Der Wasseranteil beträgt vorzugsweise 20 Gew.-% oder weniger, insbesondere 15 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% oder 8 Gew.-% bis 10 Gew.-%. So können geeignete Kapseln in einer annehmbaren Trockenzeit erhalten werden.

Eine wasserlösliche Umhüllung aus Gelatine hat sich als besonders bevorzugt herausgestellt. Diese kann besonders gut mit einem festen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel kombiniert werden. In einer entsprechenden kompaktierten Mulde können Gelatinekapseln ohne größere Probleme befestigt werden.

Gleichzeitig ist eine Gelatinekapsel ausreichend stabil, um auch in einer größeren Umverpackung, in der sich mehrere Kapseln befinden, stabil gelagert zu werden, ohne dass diese dabei aufgrund des vorherrschenden mechanischen Drucks zerstört wird. Andererseits ist die Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit groß genug, um bei üblichen Wasch- oder Reinigungsgängen eine Freisetzung der in der Kapsel enthaltenden Tensidformulierung zu ermöglichen. Um eine Freisetzung im Bereich der Freisetzungstemperatur sicher zu stellen, weist die Umhüllung vorzugsweise eine Wandstärke vom 0,3 mm bis 3 mm, insbesondere von 0,5 mm bis 1,5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 1 mm auf.

Eine Tensidformulierung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann ein einzelnes flüssiges Tensid umfassen und insbesondere daraus bestehen. Eine Tensidformulierung im Sinne der vorliegenden Erfindung kann jedoch ebenfalls zwei, drei, vier oder mehrere unterschiedliche Tenside aufweisen oder aus diesen bestehen. Bevorzugt besteht die Tensidformulierung aus einem oder zwei von einander verschiedenen flüssigen Tensiden.

Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine flüssige Tensid der Tensidformulierung ein nichtionisches Tensid. Nichtionische Tenside sind besonders geeignet, um die Klarspülleistung bei der maschinellen Reinigung von harten Oberflächen und insbesondere von Geschirr zu verbessern.

Das wenigstens eine Tensid der Tensidformulierung ist somit insbesondere ein bevorzugt nichtionisches Tensid sein, welches einen Trübungspunkt T_{CP} im Bereich von 20 °C bis 75 °C, insbesondere von 40 °C bis 75 °C, bevorzugt von 50 °C bis 70 °C aufweist. Entsprechende Tenside sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine flüssige Tensid der Tensidformulierung ein schwachschäumendes insbesondere ethoxyliertes und/oder propoxyliertes nichtionisches Tensid. Geeignet sind beispielsweise alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester. Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden insbesondere vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol eingesetzt. Der Alkoholrest kann linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein, beziehungsweise können lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten sein, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Besonders bevorzugt sind Alkoholethoxylate, in welchen der primäre Alkohol 8 bis 15 C-Atome und insbesondere 10 bis 12 oder 13 C-Atome aufweist. Der entsprechende Alkohol ist ethoxyliert oder ethoxyliert und propoxyliert. Der Grad der Alkoxylierung beträgt vorzugsweise 1 bis 12 Mol Alkyloxidpromol, Alkohol insbesondere 2 bis 10 Mol und besonders bevorzugt 6 bis 12 Mol. Ist der Alkohol nur ethoxyliert, so ist hierunter die Menge an EO zu verstehen, ist der Alkohol ethoxyliert und propoxyliert, so ist hierunter die Menge an EO und PO zu verstehen.

Besonders bevorzugte nichtionische Tenside, welche in einer erfindungsgemäßen Tensidformulierung eingesetzt werden, sind lineare oder verzweigte, insbesondere verzweigte Alkoholethoxylate, wobei der Alkohol 10 bis 15 und insbesondere 10, 11, 12 bis 15, oder 13 Kohlenstoffatome aufweist. Der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad beträgt 2 bis 10 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, insbesondere 3 bis 9, vorzugsweise 3 bis 8 und insbesondere 3 bis 6. Ebenso bevorzugt ist das nichtionische Tensid ein Alkohol-Ethylenoxid-Propylenoxid-Additionsprodukt und insbesondere ein C_{8-20}-Alkoholpolyalkylenglycolether, insbesondere ein C_{10-18}-Alkoholpolyalkylenglycolether, vorzugsweise ein C_{10-12}- oder C_{11-15}-Alkoholpolyalkylenglycolether.

In einer Ausführungsform, in der die vorliegende Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel betrifft, das zwei oder mehr Phasen aufweist, wobei eine erste der Phasen eine feste, insbesondere komprimierte Phase, und die andere zweite Phase eine erfindungsgemäße Tensidformulierung in einer wasserlöslichen Umhüllung aufweist, kann nicht nur die zweite Phase im Sinne der Tensidformulierung ein Tensid aufweisen. Auch die erste, vorzugsweise feste und insbesondere komprimierte oder kompaktierte Phase kann eins, zwei, drei oder mehrere Tenside aufweisen. Ein entsprechendes Tensid/entsprechende Tenside ist/sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und/oder kationischen Tenside. Insbesondere umfassen beide Phasen mindestens ein nichtionisches Tensid.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelles Geschirrspülmittel umfasst somit eine erste feste Phase in Form einer kompaktierten Tablette, sowie eine zweite Phase in Form der erfindungsgemäßen Tensidformulierung, wobei sowohl die erste als auch die zweite Phase mindestens ein nichtionisches Tensid aufweisen. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform kann die erste feste Phase selbst eine, zwei oder mehrere feste Phasen umfassen, wobei eine Phase durch den Endverbraucher optisch ohne weitere Hilfsmittel voneinander zu unterscheiden ist. Eine Phase ist erfindungsgemäß somit ein in sich abgeschlossener räumlicher Bereich eines Wasch- oder Reinigungsmittels, insbesondere Geschirrspülmittels, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmittels, der optisch ohne weitere Hilfsmittel von einem anderen Bereich zu unterscheiden ist.

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. Diese werden im Folgenden näher spezifiziert. Sie sind bevorzugt in der wenigstens einen ersten und/oder wenigstens einen zweiten Phase enthalten. Dabei können in den Phasen gleiche oder verschiedene Tenside enthalten sein. Für die erfindungsgemäße Tensidformulierung in der zweiten Phase sind die zuvor genannten Tenside besonders bevorzugt.

Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, in der wenigstens einen ersten und/oder zweiten Phase nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{8-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO.

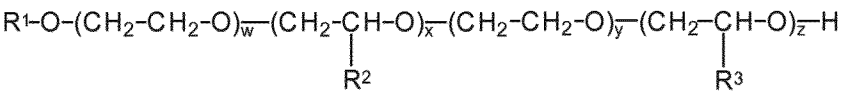
Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20}-Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20}-Alkylphenolen oder C_{16-20}-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20}-Alkohol), vorzugsweise einem C_{18}-Alkohol und mindestens 12 Mol,

vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

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

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



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

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

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

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

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel
R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_y$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$,
wobei R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel
R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$,
in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH_2-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

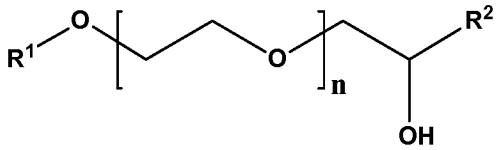
Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-$(AO)_x$-$(A"O)_y$-$(A'"O)_z$-R^2, in der

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

- A, A', A" und A'" unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A"O)_y-(A'"O)_z-R^2$, 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.

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



neben einem Rest R^1, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R^1 für C_7 bis C_{13}, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R^2für C_8 bis C_{12} steht.

Besonders bevorzugt sind 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 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{2-26} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{15-40}$-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-$(PO)_1$-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether.

Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen 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 > 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 > 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-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-R^2 erwiesen, in der

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

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.

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid der festen Phase ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

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

R^1-O(CH_2CH_2O)$_x$CR^3R^4(OCH_2CH_2)$_y$O-R^2, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

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

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

Darüber hinaus kann die genannte feste Phase weitere im Stand der Technik übliche Hilfsstoffe, wie beispielsweise Enzyme, Gerüststoffe, Duftstoffe, weitere Lösungsmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, beispielsweise Cutina® AGS der Firma Cognis, beziehungsweise dieses enthaltende Mischungen, beispielsweise Euperlane® der Firma Cognis), Konservierungsmittel (beispielsweise das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), antimikrobielle Wirkstoffe (Desinfektionsmittel), pH-Stellmittel in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Die entsprechenden Hilfsstoffe können auch in der Phase mit der erfindungsgemäßen Tensidformulierung enthalten sein. Bevorzugt ist diese Phase jedoch frei von Hilfsstoffen und umfasst ausschließlich Tenside.

Weist ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt ein maschinelles Geschirrspülmittel ein Enzym oder eine Enzymzubereitung auf, so weist die entsprechende Phase vorzugsweise nichtionische Tenside mit einer oder mehrerer freien Hydroxlygruppen an einem oder beiden endständigen Alkylresten auf. Entsprechende Hydroxymischether können die Stabilität der Enzyme verbessern.

Als anionische Tenside eignen sich in den Wasch- oder Reinigungsmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende,

anionische Gruppe wie zum Beispiel eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen. Weist das Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel anionische Tenside auf, befinden diese sich bevorzugt in der ersten Phase. Die zweite Phase weist besonders bevorzugt nur nichtionische(s) Tensid(e) als Tensid(e) auf.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

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

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI Bezeichnung in englischer Sprache. Die INCI Bezeichnung sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 7th Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), Washington D.C. (USA) herausgegeben wird. Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (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.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

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

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

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

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

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, 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 $Na_2O : SiO_2$ 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 bestimmten erfindungsgemäßen Wasch-oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln und insbesondere in den wenigstens einen zweiten Phasen 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 Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel in der wenigstens einen ersten und/oder der wenigstens einen zweiten Phase vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe

bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

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 α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus ß. amyloliquefaciens, aus ß. stearothermophilus, aus Aspergillus niger und A. oryzae sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus ß. 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 in den Positionen D96LT213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und ß-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 für die wenigstens eine erste und/oder die wenigstens eine zweite Phase 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.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten. In einem bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel ist die wenigstens eine zweite Phase frei von Alkanolamin und das Alkanolamin nur in der wenigstens einen ersten Phase enthalten.

Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsforminsbesondere in der wenigstens einen ersten Phase als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt. Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 5 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 10 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® HP 25 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-77 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-7608 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843,

Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878 der Firma Evonik, Essen (Deutschland). Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (beispielsweise Rewopol® CHT 12 der Firma Evonik, Essen (Deutschland)), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz und Acetophosphonsäure. Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Ein bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittelumfasst vorzugsweise weiterhin ein Bleichmittel, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der wenigstens einen ersten Phase enthalten.

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

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

Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als

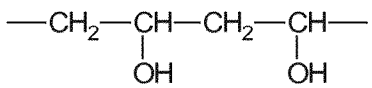
Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$(mit OAc = $OC(O)CH_3$).

Beim Einsatz von Benzoesäure, Salicylsäure oder Milchsäure als pH-Regulatoren und/oder Puffer-Substanzen können diese Verbindungen die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen beziehungsweise verstärken.

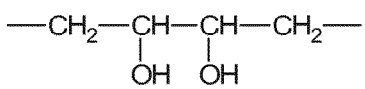
Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel kann von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt oder in einem wasserlöslichen Beutel enthalten sein.

Die wasserlösliche Folie beziehungsweise der wasserlösliche Beutel 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 $g \cdot mol^{-1}$ bis 100.000 $g \cdot mol^{-1}$, vorzugsweise von 10.000 $g \cdot mol^{-1}$ bis 90.000 $g \cdot mol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 $g \cdot mol^{-1}$ bis 80.000 $g \cdot mol^{-1}$ und insbesondere von 15.000 $g \cdot mol^{-1}$ bis 70.000 $g \cdot mol^{-1}$ 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.

Der wasserlösliche Beutel 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 wasserlösliche Folie, welche bei der engen Umhüllung) bevorzugt eingesetzt wird, umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 100 µm, insbesondere von 12 µm bis 60 µm, besonders bevorzugt von 15 µm bis 50 µm, vor allem von 20 µm bis 40 µm, insbesondere von 22 µm bis 35 µm verwendet wird.

Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittels, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmittels umhüllt. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportion ist es wichtig, dass die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, dass die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschrieben Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne dass die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung “verpuffen”.

Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 250 µm und insbesondere 2,5 bis 100 µm, beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen

dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrerer Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird, Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, bereits beschrieben.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die erfindungsgemäße Tensidformulierung sowie erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel in nichtlimitierender Weise beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Trübungspunkte unterschiedlicher Tenside

Die Trübungspunktmessung erfolgte als 10 Gew.-%ige-Lösung in 25 Gew.-% Butyldiglycol in Wasser. Die Ergebnisse sind nachfolgend gezeigt.

Tensid-Nr.	T_{CP} / °C	Tensid
S1	35	C10-12 10(EO+PO) (C_{10-12}-Alkohol-Polyalkylenglycolether)
S2	55	C10-12 6PO4EO (C_{10-12}-Alkohol-Polyalkylenglycolether)
S3	70	C13 6EO (C_{13}-Alkohol-Polyethylenglycolether)
S4	74	Fettalkohol-Alkoxylat

Beispiel 2: Ermittlung der Freisetzungstemperatur

Zur Bestimmung der Freisetzungstemperatur wurden 5 Gelatinekapseln, welche mit einer blau eingefärbten Tensidformulierung gefüllt waren eingesetzt. As handelte sich um Weichgelatinekapseln mit einer Wandstärke von 0,8 mm. Der Trübungspunkt der Tensidformulierung betrug 50 °C bis 70 °C.

Ein mit 1,5LWasser (Leitungswasser, 14 bis 16 °dH, T= 20°C, p=1bar) gefülltes Becherglas (Volumen: 2L, flache Form) wurde mit einem Rührstab (Magnetrührer) versehen und auf eine Heizplatte gestellt. Im Inneren des Becherglases befand sich eine Vorrichtung aus Metall, die einen räumlichen Abstand zwischen Rührstab und Gelatinekapsel sicher stellte, ohne dass die Rührbewegung behindert wurde.

Die Gelatinekapseln wurden auf ein Uhrglas (Durchmesser: 8cm) gegeben und auf dem Uhrglas vorsichtig auf die Metallvorrichtung im Becherglas gegeben. Die Kapseln waren vollständig mit Wasser umgaben. Im Inneren des Becherglases befand sich weiterhin ein Stabthermometer, welches in Höhe der erfindungsgemäßen Tensidformulierungen die Temperatur des Wassers maß.

Das Wasser im Becherglas wurde mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 U/min gerührt und mit einer Aufheizrate von etwa 1,5 °C/min erwärmt.

Ab einer Temperatur von 32 °C konnte das Auflösen der Gelatinekapseln beobachtet werden. Dies zeigte sich in der Ablösung von Schlieren an den Kapselwandungen und der damit verbundenen leichten Trübung des Wassers. Ab einer Temperatur von 39 °C bis 40 °C konnte der Austritt des blau gefärbten Tensids aus den Kapselresten beobachtet werden. Die Freisetzungstemperatur betrug somit 39 °C bis 40 °C und lag damit unterhalb des Trübungspunktes der Tensidformulierung. Die Kapseln hatten ihre ursprünglich runde Form verloren.

b) Maschine

Die Löslichkeit wurde zusätzlich noch in der Maschine bestimmt. Dazu wurden Kapseln wie in Beispiel 2a) beschrieben in das Dosierkästchen der Bosch Geschirrspülmaschine (Bosch SMS68M62 (ohne Spülgut) gelegt (kleiner Korb, in den die Tablette bei Öffnen des Dosierkästchens hinein fällt). Es wurde das Programm eco 50°C variospeed gestartet. Über ein eingehängtes Thermometer wurde die Temperatur in der Maschine beobachtet und ab einer Temperatur von 36°C wurde die Maschine in 2°C- Abständen kurz geöffnet und der Zustand der Gelatinekapseln überprüft. Vor Erreichen einer Temperatur von 40 °C waren die Kapseln bereits deformiert und soweit angelöst, dass der Inhalt in die Spülflotte abgegeben wurde.

Beispiel 2: Klarspüleffekt

Zur Bestimmung des Klarspüleffekts wurden ausgewählte und definierte Geschirrteile 4 x gespült und nach dem 2., 3. und 4. Spülzyklus visuell abgemustert. Der erste Spülgang diente als Konditionierung der Geschirrteile.

Als Kenngrößen wurden Klarspülnoten auf Basis des optischen Erscheinungsbilds des trockenen Spülguts (Porzellan, Gläser, Kunststoffteile und Edelstahl) vergeben.

Pro Spülgang wurden 100 g Schmutz (hergestellt aus 4g Margarine, 4g Kartoffelstärke, 1,6 g NaCl, 16 g Vollei und 74,4 g Wasser) dosiert um eine normal verschmutzte Beladung zu simulieren. Es wurden haushaltübliche Maschinen (Miele G698/ Bosch SMS 64) im 50°C Programm bei einer Wasserhärte 21°dH verwendet.

Nach der Beendigung des Spülzyklus wurde die Maschine 30 Minuten vollständig geöffnet und anschließend im schwarzen Kasten (schwarz gestrichener Raum, D6500 Tageslichtlampe) der Klarspüleffekt visuell bestimmt. Auf dem Geschirr und Besteck wurden verbliebene eingetrocknete Wassertropfen, Schlieren, Beläge und Filme auf einer Skala von 1-10 bewertet. 10 bedeutet keine Tropfen/Filme, 1 bedeutet starke Tropfen/Filmbildung. Die Ergebnisse für die getesteten Rezepturen sind in der Tabellen als arithmetische Mittelwerte aufgelistet.

Folgende Ergebnisse wurden mit den folgenden Wasch- und Reinigungsmitteln erreicht:

a) MGDA freie Formel

Es wurde ein phosphatfreies, MGDA freies handelsübliches Geschirrspülmittel in Form einer Tablette mit Kern (V1) eingesetzt. Dann wurde der Kern durch eine erfindungsgemäße Tensid-gefüllte Kapsel ersetzt, hierbei wurden verschiedene Tenside S1-S3, welche in Beispiel 1 beschrieben sind, eingesetzt (E1, E2, E3). Als Vergleich wurde auch die Tablette ohne Kern verwendet (V2).

Beispiel-Nr.	Produkt	Glas	Metall	Porzellan	Plastik
		Spotting (Miele)			
V1	handelsübliches Geschirrspülmittel (Tablette mit Kern)	4,1	2,6	3,9	1,3
E1	Tablette ohne Kern + 1 g S1	4,1	0,6	3,7	1,7
E2	Tablette ohne Kern + 1 g S2	4,0	na	4,7	1,7
E3	Tablette ohne Kern + 1 g S3	4,0	2,6	4,1	1,4
V2	Tablette ohne Kern	2,0	0,7	3,2	1,6

Beim Weglassen des Kerns (V2) war eine Verschlechterung des Klarspüleffektes an mehreren Substraten zu erkennen.

Bei Zusatz der erfindungsgemäßen Tenside kann dieses Defizit teilweise wieder aufgehoben werden (E1, E2, E3). In Abhängigkeit des Trübungspunktes (T_{CP}) sieht man, dass ein Tensid mit niedrigerem T_{CP} schlechter an Metall ist (E1), wohingegen ein Tensid mit hohem T_{CP} (E2, E3) alle Defizite ausgleichen kann. Nur ein Tensid mit mittlerem T_{CP} (E2) kann sogar noch einen Vorteil an Porzellan erzielen.

b) MGDA haltige Formulierung

Beispiel-Nr.	Produkt	Glas	Metall	Porzellan	Plastik
	Spotting (Bosch)				
V3	MGDA haltiges Geschirrspülmittel (Tablette mit Kern)	4,6	4,8	3,9	3,6
E4	Tablette ohne Kern + 1 g S4	3,9	0,3	3,4	1,9
E5	Tablette ohne Kern + 1 g S2	4,7	4,7	4,4	4,3
E6	Tablette ohne Kern +1 g S3	4,6	4,3	4,2	4,0

Hier wurde je eine erfindungsgemäße Tensidformulierung S2, S3, S4 zu einer phosphatfreien, handelsüblichen MGDA haltigen Formel zugegeben. Das Vorgehen war wie oben beschrieben.

Auch hier zeigt das Tensid mit hohem T_{CP} eine Verschlechterung der Klarspülleistung. Das Tensid S2 zeigt wieder die beste Leistung mit Verbesserungen an Porzellan und Plastik.

Beispiel 3: Belagsinhibierung

Die Belagsinhibierung wurde in Miele GSL Geschirrspülmaschinen im 65° Programm nach 30 Zyklen inkl. Schmutzbeladung bei einer Wasserhärte 21°dH bestimmt.

Als Kenngrößen wurden Belagsnoten auf Basis des optischen Erscheinungsbilds des trockenen Spülguts (Porzellan, Gläser, Kunststoffteile und Edelstahl) vergeben. Dargestellt in der Ergebnistabelle sind die arithmetischen Mittelwerte der Noten aller Stücke der jeweiligen Substrate.

Pro Spülgang wurden 50 g Schmutz (71,14% Stadtwasser (14-16 °dH), 5,08% Eigelb, 2,54% Tomatenketchup, 2,54% Senf, 5,08% H-Milch 1,5% Fett, 2,54% Bratensauce, 0,51% Kartoffelstärke, 0,41% Benzoesäure, 7,11% Margarine und 3,05 % Butterreinfett) dosiert um eine normal verschmutzte Beladung zu simulieren.

Nach der Beendigung des Spülzyklus wurden die Geschirrteile im schwarzen Kasten (schwarz gestrichener Raum, D6500 Tageslichtlampe) visuell bewertet. Auf dem Geschirr und Besteck werden Schlieren, Beläge und Filme auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet. 10 bedeutet keine Beläge/Filme, 1 bedeutet starke Belags-/Filmbildung.

Es wurden die beiden besten Tenside aus Beispiel 2 (S2, S3) verwendet, jeweils mit 1g/job und 0,5 g/job Dosierung.

Beispiel-Nr.	Produkt	Glas	Glass-platte	Porzellan	Plastik	Metall
V4	handelsübliches Geschirrspülmittel in Form einer Tablette mit Kern (MGDA frei)	5,0	5,7	3,7	7,0	7,8
E7	Tablette ohne Kern mit 500 mg S2	7,9	7,0	7,5	6,5	8,3
E8	Tablette ohne Kern mit 1000 mg S2	7,9	7,0	7,5	5,5	8,6
E9	Tablette ohne Kern mit 500 mg S3	5,8	5,3	6,8	6,0	8,6
E10	Tablette ohne Kern mit 1000 mg S3	7,8	7,0	7,2	6,0	8,7

Es wurde bei Verwendung der Tenside (mit T_{CP} von 55 °C bis 70 °C) (E7, E8, E9, E10) eine Verbesserung der Belagsinhibierung gefunden. An Plastik war es besser geringere Menge des Tensids S2 einzusetzen, um die optimale Leistung zu erreichen.

Beispiel 5: Fettablagerung im Filter

Es wurde ein handelsübliches phosphatfreies Geschirrspülmittel wie in V1 eingesetzt.
Es wurden 30 Spülzyklen, wie in Beispiel 3 beschrieben, durchgeführt. Anschließend wurde die Menge an Fett im Filter der Spülmaschine bestimmt.

Der Versuch wurde mit einem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel E2 entsprechend wiederholt.

Nr.	Menge an Fett [g]
V1	3,2
E2	1,6

Die erfindungsgemäße Tensidformulierung verringert somit im Filter angelagerte Fettmengen deutlich.

Patentansprüche:

1. Tensidformulierung mit einem Trübungspunkt T_{CP} in einer wasserlöslichen Umhüllung mit einer Freisetzungstemperatur T_F, dadurch gekennzeichnet, dass
die Tensidformulierung ein, zwei oder mehrere flüssige Tenside umfasst und
der Trübungspunkt T_{CP} der Tensidformulierung um 5 °C bis 40 °C über der Freisetzungstemperatur T_E der Umhüllung liegt.

2. Tensidformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Trübungspunkt T_{CP} im Bereich von 20 °C bis 75 °C, insbesondere von 40 °C bis 75 °C, bevorzugt von 50 °C bis 70 °C.

3. Tensidformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Umhüllung ein Beutel oder eine Kapsel, insbesondere eine Kapsel ist.

4. Tensidformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlösliche Umhüllung eine Kapsel aus Gelatine ist.

5. Tensidformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine Wand aufweist und die Wandstärke 0,3 mm bis 3 mm, insbesondere 0,5 mm bis 1,5 mm, bevorzugt 0,5 mm bis 1 mm beträgt.

6. Tensidformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Tensid wenigstens ein nichtionisches Tensid ist.

7. Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend eine Tensidformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zwei oder mehr Phasen aufweist, wobei eine der Phasen eine feste, insbesondere komprimierte Phase, und die andere Phase eine Tensidformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/051668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D17/00 C11D1/825 C11D3/38 C11D17/04
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	DE 100 58 646 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28 February 2002 (2002-02-28) examples 1, 2	1-8
X	DE 198 54 267 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 31 May 2000 (2000-05-31) example 1	1-4,6,7
X	US 4 259 315 A (LIPPMANN IRWIN ET AL) 31 March 1981 (1981-03-31) examples 7, 8	1-4,6
X	EP 1 194 523 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10 April 2002 (2002-04-10) K4 auf Tabelle 2; paragraphs [0048] - [0049], [0058] - [0073], [0173] - [0175]; claims 1-28; table 2	1-8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
28 March 2018	20/04/2018

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

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 34 180 A1 (BENCKISER NV [NL]) 3 February 2000 (2000-02-03) page 7, line 40 - page 8, line 40; examples 1a, 3, 4, 5, 6, 7; table 1 claims 1, 37 -----	1-3,6-8
T	Jyoti Chawla, R. K. Mahajan: "Cloud Point Studies of Tween and Glycol in the Presence of Salts", Journal of Dispersion Science and Technology, vol. 32, no. 6 23 May 2011 (2011-05-23), pages 822-827, XP002779655, ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1080/01932691.2010.488138 Retrieved from the Internet: URL:https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01932691.2010.488138 [retrieved on 2018-03-27] the whole document -----	1,2
T	Anonym: "Cloud point", Wikipedia, the free encyclopedia , 2016, XP002779656, Retrieved from the Internet: URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Cloud_point [retrieved on 2018-03-27] the whole document -----	1,2
T	Anonym: "NormNEN-EN 1890:1999 enOppervlakactieve stoffen - Bepaling van het vertroebelingspunt van niet-ionogene oppervlakactieve stoffen verkregen uit etheenoxide", NEN, normalisatie en normen , 1 April 1999 (1999-04-01), XP002779657, Retrieved from the Internet: URL:https://www.nen.nl/NEN-Shop/Norm/NENEN-18901999-en.htm [retrieved on 2018-03-27] the whole document ----- -/--	1,2

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	Anonym: "Lansurf AEP63, Lansurf AEP66 und deren Trübungspünkte", Lankem , 2016, XP002779658, Retrieved from the Internet: URL:http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:0y0x-0xeCesJ:www.lankem.eu/phone/alcohol-eopo.html+&cd=3&hl=en&ct=clnk&gl=nl [retrieved on 2018-03-27] the whole document -----	1,2
T	Michael Ash and Irene Ash: "Poly-Tergent SLF-18B-45", Handbook of Green Chemicals , 2016, page 421, XP002779659, Retrieved from the Internet: URL:https://books.google.nl/books?id=pKrBNbkE2c0C&pg=PA421&lpg=PA421&dq=Poly+Tergent+SLF-18B-45&source=bl&ots=4FiNCxQnhN&sig=6DoJa94iX8VCdBMi9fSnh7nuje4&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjDysbK5YzaAhVC6KQKHetvCLEQ6AEIJzAA#v=onepage&q=Poly%20Tergent%20SLF-18B-45&f=false [retrieved on 2018-03-27] the whole document -----	1,2
T	Anonym: "Tween 80", SERVA , 2016, XP002779660, Retrieved from the Internet: URL:https://www.serva.de/enDE/295_Information_Center_Detergents_Non_ionic_Detergents_TWEEN_reg_80.html [retrieved on 2018-03-27] the whole document -----	1,2
T	Anonym: "Non-ionic detergents", SIGMA-ALDRICH CATALOGUE , 15 December 2016 (2016-12-15), pages 1-7, XP002779661, Retrieved from the Internet: URL:https://web.archive.org/web/20161215103334/https://www.sigmaaldrich.com/life-science/biochemicals/biochemical-products.html?TablePage=14572924 [retrieved on 2018-03-28] the whole document -----	1,2

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2018/051668

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10058646 A1	28-02-2002	NONE	
DE 19854267 A1	31-05-2000	AT 224441 T	15-10-2002
		DE 19854267 A1	31-05-2000
		EP 1133547 A1	19-09-2001
		ES 2184512 T3	01-04-2003
		JP 2002530517 A	17-09-2002
		US 6820626 B1	23-11-2004
		WO 0031232 A1	02-06-2000
US 4259315 A	31-03-1981	AU 544965 B2	27-06-1985
		BE 886973 A	04-05-1981
		CA 1135624 A	16-11-1982
		CH 648206 A5	15-03-1985
		DE 3100808 A1	07-01-1982
		FR 2484254 A1	18-12-1981
		GB 2077587 A	23-12-1981
		IL 61817 A	30-11-1983
		IT 1212512 B	22-11-1989
		JP H0260649 B2	17-12-1990
		JP S5714525 A	25-01-1982
		NL 8100468 A	04-01-1982
		PH 15605 A	28-02-1983
		US 4259315 A	31-03-1981
EP 1194523 A1	10-04-2002	AT 311434 T	15-12-2005
		AU 6152900 A	30-01-2001
		CA 2313506 A1	09-01-2001
		DE 50011759 D1	05-01-2006
		EP 1194523 A1	10-04-2002
		ES 2252027 T3	16-05-2006
		JP 2003504491 A	04-02-2003
		US 6448212 B1	10-09-2002
		WO 0104258 A1	18-01-2001
DE 19834180 A1	03-02-2000	AT 224947 T	15-10-2002
		AU 5163599 A	21-02-2000
		CA 2338711 A1	10-02-2000
		DE 19834180 A1	03-02-2000
		EP 1100862 A1	23-05-2001
		ES 2180315 T3	01-02-2003
		US 6730646 B1	04-05-2004
		WO 0006684 A1	10-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/051668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D17/00 C11D1/825 C11D3/38 C11D17/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)
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	DE 100 58 646 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Beispiele 1, 2 -----	1-8
X	DE 198 54 267 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Beispiel 1 -----	1-4,6,7
X	US 4 259 315 A (LIPPMANN IRWIN ET AL) 31. März 1981 (1981-03-31) Beispiele 7, 8 -----	1-4,6
X	EP 1 194 523 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10. April 2002 (2002-04-10) K4 auf Tabelle 2; Absätze [0048] - [0049], [0058] - [0073], [0173] - [0175]; Ansprüche 1-28; Tabelle 2 ----- -/--	1-8

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"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)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"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
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. März 2018	20/04/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Loiselet-Taisne, S

3

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 34 180 A1 (BENCKISER NV [NL]) 3. Februar 2000 (2000-02-03) Seite 7, Zeile 40 - Seite 8, Zeile 40; Beispiele 1a, 3, 4, 5, 6, 7; Tabelle 1 Ansprüche 1, 37 -----	1-3,6-8
T	Jyoti Chawla, R. K. Mahajan: "Cloud Point Studies of Tween and Glycol in the Presence of Salts", Journal of Dispersion Science and Technology, Bd. 32, Nr. 6 23. Mai 2011 (2011-05-23), Seiten 822-827, XP002779655, ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1080/01932691.2010.488138 Gefunden im Internet: URL:https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/01932691.2010.488138 [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument -----	1,2
T	Anonym: "Cloud point", Wikipedia, the free encyclopedia , 2016, XP002779656, Gefunden im Internet: URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Cloud_point [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument -----	1,2
T	Anonym: "NormNEN-EN 1890:1999 enOppervlakactieve stoffen - Bepaling van het vertroebelingspunt van niet-ionogene oppervlakactieve stoffen verkregen uit etheenoxide", NEN, normalisatie en normen , 1. April 1999 (1999-04-01), XP002779657, Gefunden im Internet: URL:https://www.nen.nl/NEN-Shop/Norm/NENEN-18901999-en.htm [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument ----- -/--	1,2

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	Anonym: "Lansurf AEP63, Lansurf AEP66 und deren Trübungspünkte", Lankem , 2016, XP002779658, Gefunden im Internet: URL:http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:0y0x-0xeCesJ:www.lankem.eu/phone/alcohol-eopo.html+&cd=3&hl=en&ct=clnk&gl=nl [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument -----	1,2
T	Michael Ash and Irene Ash: "Poly-Tergent SLF-18B-45", Handbook of Green Chemicals , 2016, Seite 421, XP002779659, Gefunden im Internet: URL:https://books.google.nl/books?id=pKrBNbkE2c0C&pg=PA421&lpg=PA421&dq=Poly+Tergent+SLF-18B-45&source=bl&ots=4FiNCxQnhN&sig=6DoJa94iX8VCdBMi9fSnh7nuje4&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjDysbK5YzaAhVC6KQKHetvCLEQ6AEIJzAA#v=onepage&q=Poly%20Tergent%20SLF-18B-45&f=false [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument -----	1,2
T	Anonym: "Tween 80", SERVA , 2016, XP002779660, Gefunden im Internet: URL:https://www.serva.de/enDE/295_Information_Center_Detergents_Non_ionic_Detergents_TWEEN_reg_80.html [gefunden am 2018-03-27] das ganze Dokument -----	1,2
T	Anonym: "Non-ionic detergents", SIGMA-ALDRICH CATALOGUE , 15. Dezember 2016 (2016-12-15), Seiten 1-7, XP002779661, Gefunden im Internet: URL:https://web.archive.org/web/20161215103334/https://www.sigmaaldrich.com/life-science/biochemicals/biochemical-products.html?TablePage=14572924 [gefunden am 2018-03-28] das ganze Dokument -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/051668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10058646 A1	28-02-2002	KEINE	
DE 19854267 A1	31-05-2000	AT 224441 T	15-10-2002
		DE 19854267 A1	31-05-2000
		EP 1133547 A1	19-09-2001
		ES 2184512 T3	01-04-2003
		JP 2002530517 A	17-09-2002
		US 6820626 B1	23-11-2004
		WO 0031232 A1	02-06-2000
US 4259315 A	31-03-1981	AU 544965 B2	27-06-1985
		BE 886973 A	04-05-1981
		CA 1135624 A	16-11-1982
		CH 648206 A5	15-03-1985
		DE 3100808 A1	07-01-1982
		FR 2484254 A1	18-12-1981
		GB 2077587 A	23-12-1981
		IL 61817 A	30-11-1983
		IT 1212512 B	22-11-1989
		JP H0260649 B2	17-12-1990
		JP S5714525 A	25-01-1982
		NL 8100468 A	04-01-1982
		PH 15605 A	28-02-1983
		US 4259315 A	31-03-1981
EP 1194523 A1	10-04-2002	AT 311434 T	15-12-2005
		AU 6152900 A	30-01-2001
		CA 2313506 A1	09-01-2001
		DE 50011759 D1	05-01-2006
		EP 1194523 A1	10-04-2002
		ES 2252027 T3	16-05-2006
		JP 2003504491 A	04-02-2003
		US 6448212 B1	10-09-2002
		WO 0104258 A1	18-01-2001
DE 19834180 A1	03-02-2000	AT 224947 T	15-10-2002
		AU 5163599 A	21-02-2000
		CA 2338711 A1	10-02-2000
		DE 19834180 A1	03-02-2000
		EP 1100862 A1	23-05-2001
		ES 2180315 T3	01-02-2003
		US 6730646 B1	04-05-2004
		WO 0006684 A1	10-02-2000