



(11)

EP 3 102 658 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
30.04.2025 Patentblatt 2025/18

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
03.04.2019 Patentblatt 2019/14

(21) Anmeldenummer: **15704269.8**

(22) Anmeldetag: **04.02.2015**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/72 (2006.01) **C11D 3/37 (2006.01)**
C11D 7/04 (2006.01) **C11D 17/04 (2006.01)**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 17/045; C11D 1/72; C11D 1/721;
C11D 3/3707

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/052300

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/118011 (13.08.2015 Gazette 2015/32)

(54) MEHRPHASIGES VORPORTIONIERTES REINIGUNGSMITTEL

MULTI-PHASE PRE-PORTIONED CLEANING AGENT

DÉTERGENTS POLYPHASIQUES PRÉPORTIONNÉS

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

(30) Priorität: **06.02.2014 DE 102014202221**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.2016 Patentblatt 2016/50

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

(72) Erfinder:

- **PEGELOW, Ulrich**
40597 Düsseldorf (DE)
- **WRUBBEL, Noelle**
40591 Düsseldorf (DE)
- **HUTMACHER, Martina**
40629 Düsseldorf (DE)
- **SUNDER, Matthias**
40593 Düsseldorf (DE)
- **BLANK, Volker**
51375 Leverkusen (DE)

- **STRAUSS, Britta**
42697 Solingen (DE)
- **KURTH, Oliver**
40764 Langenfeld (DE)
- **DRIESCH, von den Karl-Josef**
40789 Monheim (DE)
- **SIEPMANN, Friedhelm**
45136 Essen (DE)
- **STURM, Mario**
51371 Leverkusen (DE)
- **DORRA, Klaus**
40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2006/086109 **WO-A1-2011/094470**
WO-A1-2012/097025 **WO-A1-2012/104610**
WO-A1-2013/171095 **US-A1- 2010 216 683**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft vorportionierte mehrphasige Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, und deren Verwendung.

[0002] Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie beispielsweise Geschirrspülmittel, stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen festen Mitteln gewinnen in letzter Zeit zunehmend flüssige und insbesondere flüssige bis gelförmige Reinigungsmittel an Bedeutung. Der Verbraucher schätzt vor allem die schnelle Löslichkeit und die damit einhergehende schnelle Verfügbarkeit der Inhaltsstoffe in der Reinigungsflotte insbesondere auch in Kurzgeschirrspülprogrammen und bei niedrigen Temperaturen.

[0003] Dabei nimmt die Bedeutung von konzentrierten Zusammensetzungen, in denen insbesondere der Wassergehalt gegenüber herkömmlichen Zusammensetzungen vermindert ist, zu. Für den Verbraucher sind somit Zusammensetzungen, deren Wassergehalt möglichst gering ist, besonders wünschenswert.

[0004] Ferner haben sich die Verbraucher an ein bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Geschirrspülmitteln gewöhnt und nutzen diese Produkte bisher vor allem in Form von Tabletten. Um ein mehrphasiges Geschirrspülmittel, welches die oben erwähnten Vorteile von festen und flüssigen Zusammensetzungen vereint, in eine vorportionierte Angebotsform zu bringen, bietet sich die Verwendung von wasserlöslichen Folien in der Form von Beuteln oder Mehrkammerformkörpern, insbesondere solche aus wasserlöslichem Material, wie z.B. Container aus PVA, mittels Spritzguss hergestellt, an.

[0005] Einmalportionen, insbesondere wasserlösliche Beutel oder Mehrkammerformkörper aus wasserlöslichem Material, erfreuen sich beim Verbraucher nicht nur deshalb zunehmender Beliebtheit, weil der Verbraucher mit der chemischen Zusammensetzung nicht mehr in Berührung kommt, sondern nicht zuletzt auch wegen der attraktiven Optik der Beutel. Für den Verbraucher ist es somit ein Ärgernis, wenn die Beutel ihre attraktive Optik verlieren.

[0006] Dies kann beispielsweise dadurch hervorgerufen werden, dass Inhaltsstoffe im Laufe der üblichen Lagerzeit der Mittel im Haushalt, insbesondere wenn die unterschiedlichen Phasen des vorportionierten Reinigungsmittel, die in einer wasserlöslichen Verpackung mit mehreren, getrennt voneinander vorliegenden Kompartimenten vorliegen, zwischen den verschiedenen Kammern (Kompartimenten) migrieren. Insbesondere kommt es häufig dazu, dass die feste Phase aus der flüssigen Phase Lösungsmittel bzw. migrierende flüssige Komponenten aufnimmt.

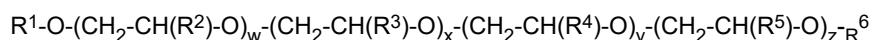
[0007] Bei einer festen Phase, insbesondere bei einer pulverförmigen Phase, führt das häufig zu für den Verbraucher sichtbaren Verklumpungen, die keine ansprechende Optik mehr bieten und/oder das Lösungsverhalten der festen, insbesondere pulverförmigen Phase bei der Verwendung verändern können. Bei komprimierten, insbesondere gepressten, beispielsweise tabletlierten festen Phasen kann es zum Anlösen der komprimierten Phase durch die flüssigen Inhaltsstoffe der anderen Phase kommen, was zu einer unschönen Optik, z.B. auch zu Farbveränderungen, führt.

[0008] Die flüssige Phase verliert dementsprechend bei den genannten Migrationsprozessen an Volumen, auch wenn die vorportionierten Reinigungsmittel in einer verschlossenen Umverpackung aufbewahrt werden. Dieser Volumenverlust ist bei längeren Lagerzeiten auch optisch so deutlich, dass der Verbraucher dies wahrnehmen kann. Häufig schließt der Verbraucher aus einem solchermaßen beobachteten Volumenverlust auf eine Leckage des Beutels oder Reinigungsmittelkörpers oder zumindest auf eine Funktionsverschlechterung des Reinigungsmittels selbst.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines vorportionierten mehrphasigen Reinigungsmittels, welches form- und lagerstabil ist, und bei dem es nicht zu einer nennenswerten Migration von Komponenten zwischen den verschiedenen Kammern kommt.

[0010] Gelöst wurde die Aufgabe durch ein vorportioniertes Reinigungsmittel, bevorzugt Maschinengeschirrspülmittel, in einer wasserlöslichen Verpackung mit mindestens zwei Kompartimenten, umfassend mindestens eine feste, bevorzugt pulverförmige Phase und mindestens eine flüssige Phase, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase (bzw. die flüssigen Phasen)

a) mindestens eine, bevorzugt zwei, drei, vier oder mehr alkoxylierte Komponenten gemäß Formel I enthält



(Formel I)

wobei

R¹ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten, C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

R², R³, R⁴, R⁵, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, vorzugsweise -H oder -CH₃;

R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenyl, sowie -CH₂CH(OH)R⁷

mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆-26-Alkyl- oder -Alkenylrest;

und

w, x, y, z jeweils unabhängig voneinander Werte von 1 bis 120 annehmen können und wobei x, y und/oder z = 0 sein können,

- b) weniger als 5 Gew.-% von solchen organischen Verbindungen enthält, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen; und
 c) weniger als 7 Gew.-% Wasser enthält,

wobei der pH-Wert einer wässrigen Lösung bei 20°C, enthaltend 10 Gew.- % des gesamten Reinigungsmittels, in einem Bereich von 7 bis 14, insbesondere größer 7, insbesondere in einem Bereich von 8 bis 13, vorzugsweise von 9 bis 12 liegt und in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylenenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol oder mindestens ein Polypropylenenglycol, insbesondere mindestens ein Polyethylenglycol, mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 160 und 6000 enthalten ist.

[0011] "Im wesentlichen frei von Wasser", wie hierin verwendet, bedeutet, dass eine Zusammensetzung weniger als 7 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält. Der Wassergehalt wie hierin definiert bezieht sich auf den mittels der Karl Fischer Titration ermittelten Wassergehalt.

[0012] Erfindungsgemäß ist die flüssige Phase gemäß c) "Im wesentlichen frei von Wasser", dies bedeutet, dass die flüssige Phase weniger als 7 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser enthält. Der Wassergehalt, wie hierin definiert, bezieht sich auf den mittels der Karl Fischer Titration ermittelten Wassergehalt.

[0013] Insbesondere sind alle flüssigen Phasen und alle festen Phasen des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels "im wesentlichen frei von Wasser", d.h. jede der einzelnen Phasen enthält jeweils weniger als 7 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase).

[0014] "Flüssig", wie hierin in Bezug auf das erfindungsgemäße Reinigungsmittel verwendet, schließt alle fließfähigen Zusammensetzungen ein und erfasst insbesondere auch Gele und pastöse Zusammensetzungen. Insbesondere schließt der Begriff auch Nicht-Newtonische Flüssigkeiten, die eine Fließgrenze besitzen, ein.

[0015] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, oder mehr.

[0016] "fest", wie hierin in Bezug auf das erfindungsgemäße Reinigungsmittel verwendet, schließt alle festen Zusammensetzungen ein und umfasst insbesondere pulverförmige, granulierte, amorphe, komprimierte, insbesondere gepresste, tablettierte Zusammensetzungen. Pulverförmige Zusammensetzungen können dabei auch neben pulverförmigen Bestandteilen zum Teil auch Granulate enthalten.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel liegt in einer wasserlöslichen Verpackung vor.

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

[0017] Bevorzugt handelt es sich dabei um eine Einmalportion, das Reinigungsmittel liegt dabei bevorzugt in einer ausreichenden Menge zur Durchführung der Reinigung, bei Maschinengeschirrspülmitteln insbesondere eines Zyklus bzw. eines vollständigen Programmdurchlaufs einer Geschirrspülmaschine, vor.

[0018] Die wasserlösliche Verpackung weist dabei mindestens zwei oder mehr voneinander räumlich getrennte Kompartimente (Kammern) auf, in die räumlich getrennt mindestens ein feste, bevorzugt pulverförmige, und mindestens eine flüssige Phase gefüllt werden.

[0019] Insbesondere geeignet sind Zweikammerbeutel oder Zweikammerformkörper, die eine feste und eine flüssige Phase in getrennten Kompartimenten enthalten.

[0020] Weiterhin sind besonders Mehrkammerverpackungen (Mehrkarmerbeutel bzw. Mehrkarmerformkörper) geeignet, die in mindestens einem der abgetrennten Kompartimente eine pulverförmige und in mindestens einem anderen Kompartimente eine flüssige Phase enthalten. Als Phase wird hier eine Reinigungsmittel(teil-)zusammensetzung verstanden, die in Kombination mit der bzw. den anderen Phasen ein Reinigungsmittel, insbesondere ein Maschinengeschirrspülmittel, ergibt.

[0021] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, kann auch in einer wasserlöslichen Verpackung vorliegen, die insbesondere mehr als zwei, also beispielsweise drei, vier, fünf oder sechs Kompartimente enthält.

[0022] Bevorzugt enthält die Verpackung drei oder mehr Kammern (Kompartimente), wobei eine, zwei oder mehrere dieser Kammern mit flüssigen Phasen gefüllt sind, die bevorzugt voneinander verschieden sind, und insbesondere ein oder mehrere voneinander verschiedene Inhaltsstoffe aufweisen.

[0023] Bevorzugt sind vorportionierte Reinigungsmittel, bei denen die wasserlösliche Verpackung zusätzlich zu einer,

zwei oder mehr flüssigen Phasen, eine, zwei oder mehr Kammern (Kompartimente) mit festen Phasen beinhaltet. Wenn zwei oder mehr feste Phasen vorgesehen sind, ist es bevorzugt, dass diese von unterschiedlicher Zusammensetzung sind und/oder eine andere feste Form aufweisen.

[0024] Erfindungsgemäß sind vorportionierte Reinigungsmittel, die mindestens eine feste, davon bevorzugt mindestens eine pulverförmige Phase und mindestens eine flüssige Phase in getrennten Kompartimenten aufweisen.

[0025] Erfindungsgemäß sind vorportionierte Reinigungsmittel, die mindestens eine feste, davon bevorzugt mindestens eine komprimierte Phase und eine flüssige Phase in getrennten Kompartimenten aufweisen.

[0026] Bevorzugt kann es auch sein, dass das vorportionierten Reinigungsmittel zwei oder mehr feste Phasen, davon mindestens eine pulverförmige und mindestens eine komprimierte und mindestens eine, auch zwei, drei oder mehr flüssige Phasen in jeweils getrennten Kompartimenten aufweist.

[0027] Es ist weiterhin bevorzugt, dass das vorportionierte Reinigungsmittel, insbesondere der Mehrkammerbeutel, eine feste, eine davon unterschiedliche pulverförmige und zwei flüssige Phasen in jeweils getrennten Kompartimenten enthält.

[0028] Die mindestens eine flüssige Phase in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ist im Wesentlichen frei von organischen Komponenten, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, ist;

Im Wesentlichen frei von organischen Komponenten, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, bedeutet, dass in der flüssigen Phase (bei mehreren flüssigen Phasen in jeder einzelnen flüssigen Phase) jeweils weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-% von solchen organischen Verbindungen enthalten sind, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen.

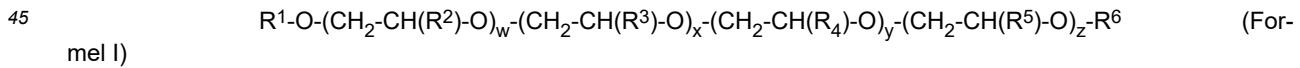
[0029] Insbesondere soll erfindungsgemäß die Anwesenheit von üblicherweise kurzkettigen organischen Lösungsmitteln, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, wie beispielsweise Dipropylenglykoldimethylether, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, wie Decan, Octan, Dipropylenglycole, Glycerin, Propandiole, Monoethanolamin, Diethanolamin vermieden werden, die besonders stark zu einer Migration zwischen den Kompartimenten neigen.

[0030] In der (bzw. den flüssigen) Phase(n) sollen die genannten organischen Komponenten, bevorzugt organischen Lösungsmittel, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, jeweils nur zu einem Mengenanteil von weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt von weniger als 3 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Zusammensetzung der einzelnen flüssigen Phase) enthalten sein.

[0031] Umfasst das vorportionierte Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, mehrere flüssige Phasen in getrennten Kompartimenten, ist es erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt, dass jede der flüssigen Phasen im Wesentlichen frei von organischen Komponenten, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, (außer den unter a) genannten) Komponenten, ist, da ansonsten eine Migration der Komponenten zwischen den einzelnen flüssigen Phasen in den getrennten Kompartimenten erfolgt.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die flüssige Phase (sind die flüssigen Phasen) des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, insbesondere Maschinengeschirrspülmittels, im Wesentlichen frei von organischen Komponenten, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen und bei 20 °C und 1 bar flüssig sind.

[0033] Die erfindungsgemäßen vorportionierten Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, enthalten in der flüssigen Phase, in einer der flüssigen Phasen, insbesondere in allen flüssigen Phasen, mindestens eine, bevorzugt zwei, drei, vier oder mehr alkoxylierte Komponenten gemäß Formel I



wobei

50 R¹ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten, C₂-24-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

R², R³, R⁴, R⁵, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, vorzugsweise -H oder -CH₃;

R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅-24-Alkyl- oder -Alkenyl, sowie -CH₂CH(OH)R⁷

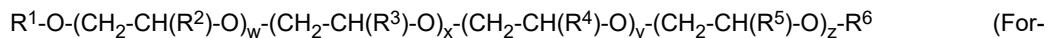
55 mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆-26-Alkyl- oder -Alkenylrest;

und

w, x, y, z jeweils unabhängig voneinander Werte von 1 bis 120 annehmen können und wobei x, y und/oder z = 0 sein können,

[0034] Die flüssige Phase bzw. die flüssigen Phasen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten mindestens eine Komponente gemäß a).

[0035] Bevorzugt enthält die flüssige Phase bzw. enthalten die flüssigen Phasen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel mindestens eine Komponente gemäß a), die ausgewählt ist aus den Polyalkylenglyolen gemäß Formel (I) mit

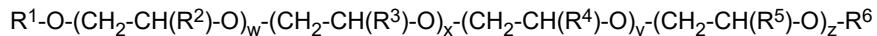


R¹, R⁶=H, R², R³, R⁴, R⁵, jeweils unabhängig ausgewählt aus H, -CH₃, und w, x, y, z= 1 bis 50.

[0036] Unter die o.g. Formel (I) sind auch ein großer Teil der nichtionischen Tenside zu fassen. Bevorzugt werden schwachschäumende alkoxylierte nichtionische Tenside, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside bevorzugt eingesetzt. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nicht-ionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0037] 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.

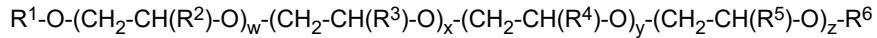
[0038] Als besonders bevorzugte Niotenside werden schwachschäumende Niotenside eingesetzt, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel (I)



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; R², R⁴, R⁶ jeweils = -H; jede Gruppe R³ bzw. R⁵ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0039] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0040] Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel

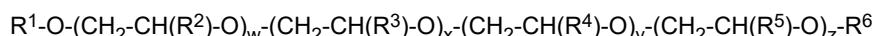


Mit

- R¹ für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - R², R³, R⁴, R⁵, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, vorzugsweise -H oder -CH₃;
 - R⁶ ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R⁷
- mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder -Alkenylrest;
- und
- w, x, y und z für Werte zwischen 1 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0041] Mit diesen Tensiden, nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann die Klarspülleistung der erfindungsgemäßen 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.

[0042] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel (I)

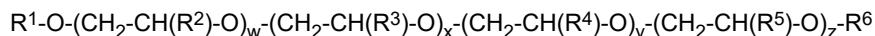


Mit

- R¹ für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- R²=H,
- R⁶ ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R⁷
mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder
-Alkenylrest;
und
- w=1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40; und x,y,z=0 ist.

5 [0043] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

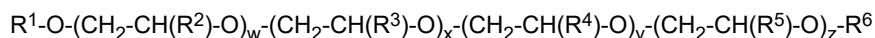
10 [0044] Bevorzugt sind weiterhin auch Tenside der Formel (I)



15 bei denen R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, y, z=0; R²=CH₃, R³=-H, R⁶=einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und w für Werte von 1 und 2 (bei Mischungen solcher Produkte auch zwischen 1 und 2, z.B. 1,5) sowie x für einen Wert von mindestens 15 steht.

20 [0045] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

25 [0046] Bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel (I)

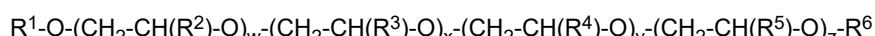


25 Mit y,z=0 sowie R²=H, R⁶=-CH₂CH(OH)R⁷
mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw.
mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder -Alkenylrest;

30 in der R¹ unabhängig von R⁷ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für-CH₃ steht, und w und x unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ und Werten für w von 15 bis 32 und x von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

35 [0047] Gemäß einer besonderen Ausführungsform weisen bei dem Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, in der flüssigen Phase mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der Komponenten gemäß a) einen Schmelzpunkt (bei 1 bar) von ≤ 30 °C, bevorzugt ≤ 25 °C, insbesondere ≤ 20°C auf.

40 [0048] Insbesondere sind somit Polyethylenglycole mit einem mittleren Molekulargewicht von 180 bis 600, sowie nichtionische Tenside der allgemeinen Formel (I)



45 bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; R², R⁴, R⁶ jeweils = -H; R³, R⁵ = CH₃ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0049] Bevorzugt können zu einer der beiden oder beiden o.g. Komponenten mit einem Schmelzpunkt von ≤ 30 °C, bevorzugt ≤ 25 °C, insbesondere ≤ 20°C (bei 1 bar) zusätzlich noch anderen Komponenten gemäß a) enthalten sein, die einen höheren Schmelzpunkt aufweisen, insbesondere mindestens einer der oben als besonders bevorzugt genannten ethoxylierten Hydroxymischether.

50 [0050] Das Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, weist in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol oder mindestens ein Polypropylenglycol, insbesondere mindestens ein Polyethylenglycol, mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 160 und 6000, bevorzugt 200 bis 5000, insbesondere zwischen 300 und 4000 enthalten ist.

55 [0051] Besonders bevorzugt ist dabei, wenn eine Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol ist, welches ein mittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 600 g/mol aufweist.

[0052] Weiterhin ist es besonders bevorzugt, wenn die flüssige Phase (mindestens eine der flüssigen Phasen, bevorzugt die flüssigen Phasen) eine Komponente gemäß a) mindestens ein weiteres Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol (PEG) ist, welches ein mittleres Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000 g/mol,

EP 3 102 658 B2

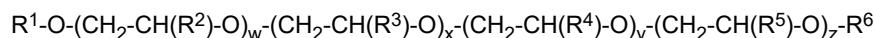
bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht zwischen 3500 bis 4500, insbesondere ca. 4000, (INCI: PEG 4000), aufweist.

[0053] Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die flüssige Phase (die flüssigen Phasen) ein PEG mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 400 (INCI: PEG 400) und ein PEG mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 4000 (INCI: PEG 4000) aufweisen.

[0054] Die flüssige Phase bzw. die mindestens eine flüssige Phase, bzw. die flüssigen Phasen des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels enthalten vorzugsweise zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid, bevorzugt eines, welches ebenfalls eine Komponente nach a) gemäß Formel I darstellt.

[0055] Gemäß einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform ist in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) eine Komponente gemäß Formel (I)

10



wobei

15 R¹ ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten, gesättigten C₈₋₁₆-Alkylresten;
R² und R⁴ gleich -H, R³ und R⁵ gleich -CH₃ sind,

R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₀-Alkyl (linear oder verzweigt),

und unabhängig voneinander ausgewählt sind

20 w = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

x = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

y = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3;

z = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3, enthalten.

25 **[0056]** Diese Komponenten gemäß a) sind insbesondere vorteilhaft, da sie ggf. zusätzlich zu den flüssigen Polyalkylenglyolen, eine Grundlage für die flüssige Phase liefern können, ohne dass dabei organische Komponenten, insbesondere organische Lösungsmittel, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen, verwendet werden müssen.

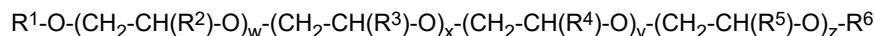
30 **[0057]** Besonders bevorzugt ist es hierbei, wenn zusätzlich zu einer der hier bevorzugten Komponenten gemäß a) als eine weitere bevorzugte Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol ist, welches ein mittleres Molekulargewicht zwischen ca. 300 und ca. 5000, insbesondere ca. 4000 g/mol aufweist, eingesetzt wird.

35 **[0058]** Dabei ist es weiterhin besonders bevorzugt, wenn die flüssige Phase (mindestens eine der flüssigen Phasen, bevorzugt die flüssigen Phasen) zusätzlich als eine weitere Komponente gemäß a) mindestens ein weiteres Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol (PEG) ist, welches ein mittleres Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000 g/mol, insbesondere ein PEG mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 3500 bis 4500, insbesondere ca. 4000, aufweist.

40 **[0059]** Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die flüssige Phase (die flüssigen Phasen) ein PEG mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 400 (INCI: PEG 400) und ein PEG mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 4000 (INCI: PEG 4000) aufweisen.

[0060] Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn hierbei zusätzlich zu den vorstehend genannten Komponenten als weitere Komponente gemäß a) eingesetzt wird mindestens ein ethoxylierter Hydroxymischether der Formel (I)

45



Mit

- R¹ für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- R²=H,
- 50 - R⁶ ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R⁷
mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder -Alkenylrest;
und
- w=1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 15 bis 40; und x,y,z=0 ist.

55

[0061] Besonders bevorzugt sind dabei insbesondere die C₄₋₂₂ Fettakkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkytether, insbesondere auch die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0062] Bei allen vorstehend genannten Ausführungsformen, insbesondere den besonders hervorgehobenen Kombi-

EP 3 102 658 B2

nationen, ist es bevorzugt, dass die Menge aller dabei genannten Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

[0063] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige Phase (mindestens eine der flüssigen Phase, ggf. alle flüssigen Phasen) jeweils bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht der (einzelnen) flüssigen Phase:

0- 40 Gew.-% mindestens einer Komponente a) gemäß Formel (I)



wobei

15 R¹ ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten, gesättigten C₈₋₁₆-Alkylresten;

R² und R⁴ gleich -H, R³ und R⁵ gleich -CH₃ sind,

17 R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₀-Alkyl (linear oder verzweigt),

und unabhängig voneinander ausgewählt sind

20 w = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

x = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

y = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3;

z = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3, enthalten ist,

0-40 Gew.-% mindestens eines ethoxylierter Hydroxymischethers der Formel (I)



mit

30 ◦ R¹ für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

◦ R²=H,

◦ R⁶ ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R⁷

35 mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder-Alkenylrest; und

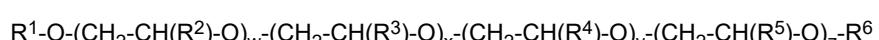
- w=1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 15 bis 40; und x,y,z=0 ist. und

0-50 Gew.% Polyalkylenglycole;

40 **[0064]** Dabei ist es bevorzugt, dass die Menge aller der als bevorzugt genannten Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

[0065] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige Phase (mindestens eine der flüssigen Phase, ggf. alle flüssigen Phasen) jeweils bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht der (einzelnen) flüssigen Phase:

5 bis 30 Gew.-% mindestens einer Komponente a) gemäß Formel (I)



wobei

55 R¹ ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten, gesättigten C₈₋₁₆-Alkylresten;

R² und R⁴ gleich -H, R³ und R⁵ gleich -CH₃ sind,

57 R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₀-Alkyl (linear oder verzweigt),

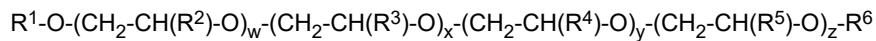
und unabhängig voneinander ausgewählt sind

w = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

EP 3 102 658 B2

$x = 1$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, insbesondere 2 bis 3 ;
 $y = 0$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, 2 bis 3 ;
 $z = 0$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, 2 bis 3 , enthalten ist,

5 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines ethoxylierter Hydroxymischethers der Formel (I)



mit

- 10
 - R^1 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
 - $R^2=H$,
 - R^6 ausgewählt ist aus $-CH_2CH(OH)R^7$

15 mit R^7 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-26} -Alkyl- oder Alkenylrest; und

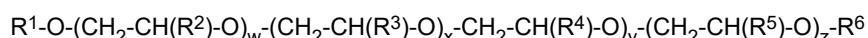
- $w=1$ bis 120 , vorzugsweise 10 bis 80 , insbesondere 15 bis 40 ; und $x,y,z=0$ ist. und

20 5-40 Gew.-% Polyalkylenglycole;

[0066] Dabei ist es bevorzugt, dass die Menge aller der als bevorzugt genannten Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 15 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

25 **[0067]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige Phase (mindestens eine der flüssigen Phase, ggf. alle flüssigen Phasen) jeweils bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht der (einzelnen) flüssigen Phase:

30 5 bis 30 Gew.-% mindestens einer Komponente a) gemäß Formel (I)

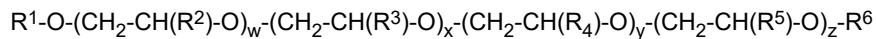


wobei

35 R^1 ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten, gesättigten C_{8-16} -Alkylresten;
 R^2 und R^4 gleich $-H$, R^3 und R^5 gleich $-CH_3$ sind,
 R^6 ausgewählt ist aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$,
 $-C(CH_3)_3$, C_{5-20} -Alkyl (linear oder verzweigt),
und unabhängig voneinander ausgewählt sind

40 $w = 1$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, insbesondere 2 bis 3 ;
 $x = 1$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, insbesondere 2 bis 3 ;
 $y = 0$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, 2 bis 3 ;
 $z = 0$ bis 6 , bevorzugt $1,5$ bis $4,5$, 2 bis 3 , enthalten ist,

45 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines ethoxylierter Hydroxymischethers der Formel (I)



mit

50

- R^1 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- $R^2=H$,
- R^6 ausgewählt ist aus $-CH_2CH(OH)R^7$

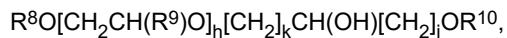
55 mit R^7 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-26} -Alkyl- oder Alkenylrest; und

- $w=1$ bis 120 , vorzugsweise 10 bis 80 , insbesondere 15 bis 40 ; und $x,y,z=0$ ist. und

5-30 Gew.% Polyethylenglycole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 300 und 600 g/mol sowie 1-20 Gew.-% Polyethylenglycole mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000 g/mol,aufweist.

[0068] Dabei ist es bevorzugt, dass die Menge aller der als bevorzugt genannten Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

[0069] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann in der flüssigen Phase (den flüssigen Phasen) zusätzlich ein endgruppenverschlossenes nichtionisches Tensid gemäß Formel II



enthalten sein, insbesondere poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel II in der R^8 und R^{10} für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^9 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, h für

15 Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $h \geq 2$ ist, kann jedes R^9 in der oben stehenden Formel $R^8O[CH_2CH(R^9)O]_h[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^{10}$ unterschiedlich sein. R^8 und R^{10} 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^9 sind H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für h liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15. Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^9 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $h \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht h beispielsweise für 3, kann der Rest R^9 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^9 = H$) oder Propylenoxid- ($R^9 = CH_3$) 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 h ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann 25 durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden h -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0070] 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 $R^8O[CH_2CH(R^9)O]_hCH_2CH(OH)CH_2OR^{10}$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^8 , R^{10} und R^9 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^8 und R^{10} 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^9 für H steht und h Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0071] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge aller Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

[0072] Das Verhältnis des Gewichts von ein oder mehreren festen Phasen (von denen bevorzugt mindestens eine feste Phase pulverförmig ist, (bei mehreren festen/pulverförmigen Phasen das Gesamtgewicht aller festen und pulverförmigen Phasen) zu dem Gewicht ein oder mehreren flüssiger Phasen (bei mehreren flüssigen Phasen ist erfindungsgemäß bevorzugt 1:10 bis 10:1, insbesondere bevorzugt 1:5 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt 4:1 bis 1:2).

[0073] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, im Wesentlichen frei von anionischen Tensiden,

Im Wesentlichen frei von anionischen Tensiden, wie hierin verwendet, bedeutet, dass eine Zusammensetzung weniger als 7 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% , insbesondere bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% anionisches Tensid (bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels) enthält. Dies betrifft bevorzugt alle, insbesondere auch die als bevorzugt vorstehend explizit genannten erfindungsgemäßen Kombinationen.

[0074] Die wasserlösliche Umhüllung des Reinigungsmittels, die Verpackung, wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel gefüllt wurden.

[0075] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0076] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 gmol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 gmol⁻¹ liegt.

- [0077] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.
- [0078] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.
- [0079] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.
- [0080] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.
- [0081] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenenglycol, Diethylenenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebemittel oder Mischungen daraus.
- [0082] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.
- [0083] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können als Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel verwendet werden. Die entsprechende Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Reinigungsmittel gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Die vorstehend beschriebenen besonderen Ausführungsformen gelten auch für die Verwendung bzw. das Verfahren.
- [0084] Bei den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um ein Geschirrspülmittel, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspülmittel.
- [0085] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße vorportionierte Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, im Wesentlichen frei von Phosphaten ist. Dies betrifft bevorzugt alle, insbesondere auch die als bevorzugt vorstehend explizit genannten erfindungsgemäßen Kombinationen.
- [0086] Im Wesentlichen frei von Phosphaten bedeutet, dass das gesamte Reinigungsmittel, welches sich aus der Addition aller Phasen (bzw. aller Inhaltsstoffe aller Kompartimente) ergibt, bevorzugt im Wesentlichen frei von phosphathaltigen Komponenten ist. Als Phosphate oder auch phosphathaltige Komponenten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Phosphate, Polyphosphate und Pyrophosphate anzusehen. Phosphonate oder Hexafluorophosphat sind aber nicht von diesem Begriff umfasst. Das gesamte Reinigungsmittel enthält somit weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-%, Phosphate bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels (d.h. des Gesamtgewichts aller Phasen (d.h. aller flüssigen und festen Phasen).
- [0087] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel enthalten Gerüststoffe, wie beispielsweise Zeolith, Silikate, Carbonate, insbesondere die Alkalicarbonate, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat, und organische Cobuilder.
- [0088] Als Silikate kommen insbesondere kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht, in Betracht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.
- [0089] In bevorzugten Reinigungsmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%.
- [0090] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.
- [0091] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden,

die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderden pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0092] Eine weitere bedeutende Klasse der Gerüststoffe stellen Aminocarbonsäuren und/oder ihre Salze dar. Besonders bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind Methylglycidiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze sowie Glutamidiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamidiessigsäure oder ihre Salze (EDDS). Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Aminocarbonsäuren und ihre Salze können zusammen mit den vorgenannten Gerüststoffen, insbesondere auch mit den phosphatfreien Gerüststoffen eingesetzt werden.

[0093] Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA oder deren Salzen. Dabei wird insbesondere MGDA eingesetzt. MGDA kann bevorzugt als Granulat, und insbesondere bevorzugt in der festen Phase eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine geringe Hygroskopizität aufweisen.

[0094] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA oder deren Salzen in einer Gesamtmenge von 3 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0095] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol. Das Polyacrylat bzw. die Polycarboxylate werden hier insbesondere in einer getrockneten, besonders bevorzugt in einer getrockneten und granulierten (festen) Form eingesetzt, wobei diese optional zusätzlich vermahlen sein kann.

[0096] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von ca. 1000 bis 20000, insbesondere 2000 bis 10000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0097] Geeignet sind weiterhin copolymerne Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0098] Die Reinigungsmittel können als Gerüststoff insbesondere auch 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), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonathaltige Komponenten sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

In Bezug auf den Anteil der Phosphonateinheit (unabhängig des Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkan-Anteils) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel von 0,01 bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, 8 bis 15 Gew.-% Phosphonat (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels). Erfindungsgemäß sind die Phosphonate bevorzugt in der bzw. den festen Phasen enthalten.

[0099] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können ferner ein Sulfopolymer enthalten. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2,0 bis 14 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 4,5 bis 12 Gew.-%. Das Sulfopolymer wird hier insbesondere in einer getrockneten, besonders bevorzugt in einer getrockneten und granulierten (festen) Form eingesetzt, wobei diese optional zusätzlich vermahlen sein kann.

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

[0100] Die Copolymerne können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0101] Bevorzugte copolymerne Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0102] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder

Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0103] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, alpha-Chloroacrylsäure, alpha-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, alpha-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid,

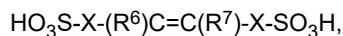
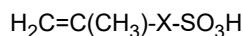
5 Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsatzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0104] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



10 bevorzugt, in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkyrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- , -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

15 **[0105]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



25 in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- , -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

30 **[0106]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenoxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

35 **[0107]** In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren ist erfahrungsgemäß bevorzugt.

40 **[0108]** Die Monomerenverteilung der erfahrungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

45 **[0109]** Die Molmasse der erfahrungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 gmol⁻¹ aufweisen.

50 **[0110]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymerne neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfahrungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0111] Anionische Copolymerne umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomere, Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere und nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere, werden daher erfahrungsgemäß bevorzugt.

55 **[0112]** Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂- , -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkyrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0113] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Pental, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Diemethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, alpha-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-alpha-Olefin, 2-Styrol, alpha-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2,Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0114] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymeren beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0115] Der pH-Wert einer wässrigen Lösung bei 20°C, enthaltend 10 Gew.- % des gesamten Reinigungsmittels, liegt in einem Bereich von 7 bis 14, insbesondere größer 7, insbesondere in einem Bereich von 8 bis 13, vorzugsweise 9 bis 12.

[0116] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus kationischen und amphoteren Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen, Bitterstoffen, und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0117] In den Reinigungsmitteln, bevorzugt Geschirrspülmitteln, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln können ferner Bleichmittel eingesetzt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel.

[0118] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0119] Es werden Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 18 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels) Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

[0120] Ferner können die Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel Bleichkatalysatoren enthalten. Die einsetzbaren Bleichkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf die Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise der Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, insbesondere der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats und der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (Mn₃-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclonanon (Mn₄-TACN).

[0121] Es werden Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels) Bleichkatalysator, vorzugsweise einen Mn-Komplex, insbesondere einen Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (Mn₃-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclonanon (Mn₄-TACN), enthalten.

[0122] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. 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 Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acyierte

- Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyylethylendiamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacyt-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Iso-nonanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller
- 5 Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittel, eingesetzt.
- [0123] Das Bleichmittel sowie Bleichkatalysatoren und/oder Bleichaktivatoren sind bevorzugt in der/den festen Phasen enthalten.
- 10 [0124] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere $C_{10}-C_{18}$ -Alkyldimethylcarboxymethylbetain und $C_{11}-C_{17}$ -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.
- 15 [0125] Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^ix)N^+X^-$, in der R^{vi} bis R^ix für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.
- 20 [0126] Zu den Enzymen 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. Erfindungsgemäß Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.
- 25 [0127] 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 lenthus*, 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.
- 30 [0128] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.
- 35 [0129] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit einem oder mehreren der folgenden Aminosäureaustausche ausgehend von der genannten Lipase in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.
- 40 [0130] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.
- 45 [0131] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chlоро-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidases, Polyphenoloxidases) 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).
- 50 [0132] 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 vor-

liegenden Erfindung dar.

[0133] 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.

[0134] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzylösung 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.

[0135] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0136] 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.

[0137] Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0138] Bevorzugt sind die Enzyme, insbesondere die Amylase(n) und/oder Protease(n), in (einer) der festen Phase(n), bevorzugt als Granulat bzw. Granulate, enthalten.

[0139] Als Glaskorrosionsinhibitoren werden Metallsalze, insbesondere Zink- oder Bismuthsalze, vorzugsweise Zinksalze, insbesondere Zinkacetat, eingesetzt. Als Glaskorrosionsinhibitoren werden vorzugsweise auch Polyethylenimine und Polyvinylamine, wie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® bzw. Lupamin® von BASF erhältlich, insbesondere nicht alkoxylierte Polyethylenimine, eingesetzt. Glaskorrosionsinhibitoren sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

[0140] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie lagerstabil sind und selbst nach einem längeren Zeitraum keine Phasentrennung auftritt.

[0141] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel zum Einsatz kommt.

[0142] In noch einem Aspekt betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels als Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel.

Ausführungsbeispiele

[0143] Es wurden die erfindungsgemäße Reinigungsmittelformulierung mit einer festen Phase gemäß Tabelle 1 und einer flüssigen Phase gemäß Tabelle 2, E1 sowie eine Vergleichsrezeptur V1 mit einer festen Phase gemäß Tabelle 1 und einer flüssigen Phase gemäß Tabelle 2, V1 hergestellt. Die in den Tabellen angegebenen Mengen sind dabei in Gew.-% Aktivsubstanz. Es wurden je 15 g der festen Phase in je einen ersten Beutel aus Polyvinylalkohol eingeschweißt sowie je 5 g der flüssigen Phase (E1 bzw. V1) in je zweiten Beutel aus Polyvinylalkohol eingeschweißt.

Tabelle 1: Rezeptur der festen Phase

Feste Phase	
Natri u mca rbonat-peroxohyd rat	20
Natriumcitrat Dihydrat	18
Natriumcarbonat (wasserfrei)	20
Methylglycidiessigsäure, Natriumsalz	18
Bleichkatalysator (enthaltend MnTACN)	2,5
Bleichaktivator (TAED)	2,5
Enzymzubereitung (Amylase, Protease)	4

EP 3 102 658 B2

(fortgesetzt)

5

Feste Phase	
Parfüm, Farbstoff, Hilfsstoffe	5
HEDP	10
Gesamtmenge	100

10

Tabelle 2: Rezepturen der flüssigen Phasen

15

	E1	V1
PEG 400 (Mr= ca. 400)	20	-
PEG 4000 (Mr = ca. 4000)	6	-
C ₁₀ -C ₁₄ Fettalkoholalkoxylat (10 EO+PO)	17	-
C ₁₀ -C14-Endkappenverschlossenes C ₈ -C ₁₀ Fettalkoholethoxylat (18-30 EO)	20	-
Glycerin	-	25
1,2-Propylenglykol	-	18
Wasser	-	20
Methylglycidiessigsäure	4	4
Sulfopolymer, (teilneutralisiert) Na-Salz	24	24
Polyacrylat, Na-Salz	8	8
Parfüm, Farbstoff, Hilfsstoffe,	1	1
Gesamtmenge	100	100

20

25

30

[0144] Das erfindungsgemäße vorportionierte Reinigungsmittel (flüssige Phase = E1) zeigte bei geschlossener Umverpackung (Glasbehälter) nach einer Lagerungszeit von 2 Wochen bei 25 °C eine gute Stabilität und einen Gewichtsverlust von weniger als 5 Gew.-% der Flüssigphase (bezogen auf das Ausgangsgewicht der Flüssigphase).

[0145] Das andere vorportionierte Reinigungsmittel (Vergleichsbeispiel, flüssige Phase=V1) zeigte bei geschlossener Verpackung nach einer Lagerungszeit von 2 Wochen bei 25 °C einen Gewichtsverlust der flüssigen Phase von 20 Gew.-%. Die Kammer, welche die feste Phase enthielt, war deutlich stärker gefüllt, es wurde hierbei gravimetrisch eine zu der Gewichtsabnahme der flüssigen Kammer äquivalente Gewichtszunahme festgestellt.

[0146] Analoge Ergebnisse wurden mit vorportionierten Reinigungsmitteln der folgenden Zusammensetzung (E2) erzielt. Es wurden dazu 12 g der festen Phase (E2) in einen ersten Beutel aus Polyvinylalkohol eingeschweißt sowie 4 g der flüssigen Phase (E2) in einen zweiten Beutel aus Polyvinylalkohol eingeschweißt.

40

Tabelle 3: Rezeptur der festen Phase

45

50

55

Feste Phase	E2
Natriumcarbonat-perroxhydrat	22
Natriumcitrat Dihydrat	8
Natriumcarbonat (wasserfrei)	22
Methylglycidiessigsäure, Natriumsalz	20
Blechkatalysator (enthaltend MnTACN)	2,5
Enzymzubereitung (Amylase, Protease)	4
Parfüm, Farbstoff, Hilfsstoffe	7,5
HEDP Na-Salz	11
C ₁₀ -C ₁₄ -Endkappenverschlossenes C ₈ -C ₁₀ Fettalkoholethoxylat (18-30 EO)	3
Gesamtmenge	100

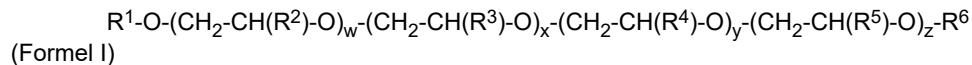
Tabelle 4: Rezepturen der flüssigen Phasen

	E2
5	PEG 400 (Mr= ca. 400) 20
10	PEG 4000 (Mr = ca. 4000) 6
	C ₁₀ -C ₁₄ Fettalkoholalkoxylat (10 EO+PO) 16
	C ₁₀ -C ₁₄ -Endkappenverschlossenes C ₈ -C ₁₀ Fettalkoholethoxylat (18-30 EO) 20
15	Methylglycidiessigsäure 5
	Sulfopolymer, (teilneutralisiert) Na-Salz 22
	Polyacrylat, Na-Salz 8
	Parfüm, Farbstoff, Hilfsstoffe, 3
	Gesamtmenge 100

Patentansprüche

1. Vorportioniertes Reinigungsmittel, bevorzugt Maschinengeschirrspülmittel, in einer wasserlöslichen Verpackung mit mindestens zwei Kompartimenten, umfassend mindestens eine feste, bevorzugt pulverförmige Phase und mindestens eine flüssige Phase,
dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase (bzw. die flüssigen Phasen)

a) mindestens eine, bevorzugt zwei, drei, vier oder mehr alkoxylierte Komponenten gemäß Formel I enthält



wobei

R¹ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten, C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;

R², R³, R⁴, R⁵, jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, vorzugsweise -H oder -CH₃;

R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenyl, sowie -CH₂CH(OH)R⁷

mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder -Alkenylrest;

und

w, x, y, z jeweils unabhängig voneinander Werte von 1 bis 120 annehmen können und wobei x, y und/oder z = 0 sein können,

b) weniger als 5 Gew.-% von solchen organischen Verbindungen enthält, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von kleiner 175 g/mol, bevorzugt von kleiner als 150 g/mol aufweisen; und

c) weniger als 7 Gew.-% Wasser enthält,

wobei der pH-Wert einer wässrigen Lösung bei 20°C, enthaltend 10 Gew.-% des gesamten Reinigungsmittels, in einem Bereich von 7 bis 14, insbesondere größer 7, insbesondere in einem Bereich von 8 bis 13, vorzugsweise von 9 bis 12 liegt und in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylenglycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylenglycol oder mindestens ein Polypropylenglycol, insbesondere mindestens ein Polyethylenglycol, mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 160 und 6000 enthalten ist.

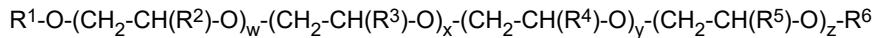
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der flüssigen Phase mindestens eine, bevorzugt mehrere, insbesondere alle der Komponenten gemäß a) einen Schmelzpunkt (bei 1 bar) von ≤ 30 °C, bevorzugt ≤ 25° C, insbesondere ≤ 20°C aufweisen.

3. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der flüssigen Phase

EP 3 102 658 B2

als eine der Komponente gemäß a) mindestens ein Polyalkylen glycol, bevorzugt mindestens ein Polyethylen glycol oder mindestens ein Polypropylen glycol, insbesondere mindestens ein Polyethylen glycol, mit einem mittleren Molekulargewicht 200 bis 5000, insbesondere zwischen 300 und 4000 enthalten ist.

- 5 4. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) eine Komponente gemäß Formel (I)



10 wobei

R¹ ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten, gesättigten C₈₋₁₆-Alkylresten;
R² und R⁴ gleich -H, R³ und R⁵ gleich -CH₃ sind,

15 R⁶ ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂,

-C(CH₃)₃, C₅₋₂₀-Alkyl (linear oder verzweigt),

und unabhängig voneinander ausgewählt sind

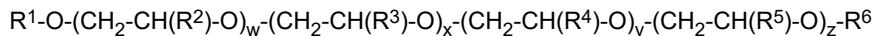
w = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

x = 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, insbesondere 2 bis 3;

y = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3;

20 z = 0 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4,5, 2 bis 3, enthalten ist.

- 5 5. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der flüssigen Phase als eine der Komponente gemäß a) mindestens ein endgruppenverschlossenes nichtionisches Tensid gemäß Formel I



25 mit

30 - R¹ für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

- R² = H,

- R⁶ ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R⁷

35 mit R⁷ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₆-Alkyl- oder -Alkenylrest;

und

40 - w=1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40; und x,y,z=0 enthalten ist.

- 6 6. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge aller Komponenten gemäß a) in der flüssigen Phase zwischen 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 bis 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Phase) beträgt.

- 7 7. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Komponenten gemäß b) bei 20 °C und 1 bar flüssig sind.

- 45 8. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels Phosphate, enthält.

- 50 9. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel bevorzugt Phosphonat (bezogen auf den Anteil der Phosphonatgruppe) in Mengen von 0,01 bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, 8 bis 15 Gew.-% Phosphonat (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels) enthält.

- 55 10. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine Mehrkammerverpackung, bevorzugt einen Mehrkammerbeutel, insbesondere mit zwei, drei, vier oder mehr Kamern, handelt.

11. Reinigungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine

wasserlöslichen oder Verpackung aus einer Polyvinylalkohol- oder Polyvinylalkoholcopolymer-haltigen Folie handelt.

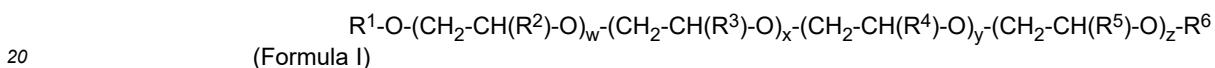
- 5 12. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 11 in einem Reinigungsverfahren in einer maschinellen Geschirrspülmaschine.
- 10 13. Verfahren zur Reinigung von Geschirr, bevorzugt in einer maschinellen Geschirrspülmaschine, **dadurch gekennzeichnet, dass** dabei ein Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 eingesetzt wird.

10

Claims

- 15 1. A pre-portioned cleaning agent, preferably a dishwashing agent, in a water-soluble packaging having at least two compartments, comprising at least one solid, preferably powdered phase and at least one liquid phase, **characterized in that** the liquid phase (or the liquid phases)

a) contains at least one, preferably two, three, four or more, alkoxylated components according to formula I

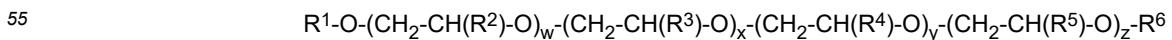


in which

25 R^1 is selected from -H, -CH₃, a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₂₋₂₄ alkyl or alkenyl group;
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 are each selected, independently of one another, from -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, preferably -H or -CH₃;
 R^6 is selected from -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, C₅₋₂₄ alkyl or alkenyl, and -CH₂CH(OH)R⁷ where R⁷ represents a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₆ alkyl or alkenyl group; and
30 w, x, y and z can, independently of one another, each assume values of 1 to 120 and in which x, y and/or z can be 0,

35 b) contains less than 5 wt. % of organic compounds of the kind which have an average molecular weight of less than 175 g/mol, preferably of less than 150 g/mol; and
c) contains less than 7% by weight of water,
wherein the pH of an aqueous solution at 20°C, containing 10% by weight of the total cleaning agent, is in a range from 7 to 14, in particular greater than 7, in particular in a range from 8 to 13, preferably from 9 to 12, and in the liquid phase as one of the components according to a) at least one polyalkylene glycol, preferably at least one polyethylene glycol or at least one polypropylene glycol, in particular at least one polyethylene glycol, with an average molecular weight between 160 and 6000.

- 40 2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** in the liquid phase, at least one, preferably a plurality of, in particular all of the components according to a) have a melting point (at 1 bar) of ≤ 30 °C, preferably ≤ 25 °C, in particular ≤ 20 °C.
- 45 3. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the liquid phase contains, as one of the components according to a), at least one polyalkylene glycol, preferably at least one polyethylene glycol or at least one polypropylene glycol, in particular at least one polyethylene glycol, having a mean molecular weight between 200 to 5000, in particular between 300 and 4000.
- 50 4. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the liquid phase contains, as one of the components according to a), a component according to formula (I)

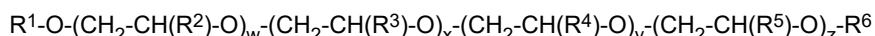


55 in which

R¹ is selected from straight-chain or branched, saturated C₈₋₁₆ alkyl groups;
R² and R⁴ are -H, R³ and R⁵ are -CH³,
R⁶ is selected from -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂- CH₂CH₃, - CH₂CH(CH₃)₂,
-C(CH₃)₃, C₅₋₂₀ alkyl (linear or branched), and,
selected independently of one another,
w = 1 to 6, preferably 1.5 to 4.5, in particular 2 to 3;
x = 1 to 6, preferably 1.5 to 4.5, in particular 2 to 3;
y = 0 to 6, preferably 1.5 to 4.5, 2 to 3;
z = 0 to 6, preferably 1.5 to 4.5, 2 to 3.

5

- 10 5. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the liquid phase contains, as one of the components according to a), at least one end-capped non-ionic surfactant according to formula I



15

in which

- R¹ represents a linear or branched hydrocarbon group having 2 to 26 carbon atoms;
- R² = H,
20 - R⁶ is selected from -CH₂CH(OH)R⁷ where R⁷ represents a straight-chain or branched, saturated or mono- or polyunsaturated C₆₋₂₆ alkyl or alkenyl group; and
- w = 1 to 120, preferably 10 to 80, in particular 20 to 40; and x, y and z = 0.

- 25 6. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the amount of all the components according to a) in the liquid phase is between 10 to 80 wt.%, preferably between 20 to 70 wt.% (based in each case on the total weight of the liquid phase).

- 30 7. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the organic components according to b) are liquid at 20 °C and 1 bar.

- 35 8. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent preferably contains less than 1 wt.% phosphate, based on the total weight of the cleaning agent.

9. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the cleaning agent preferably contains phosphonate (based on the proportion of the phosphonate group) in amounts of 0.01 to 25 wt.%, preferably 5 to 20 wt.%, 8 to 15 wt.% phosphonate (based in each case on the total weight of the agent).

- 40 10. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is a multi-chamber packaging, preferably a multi-chamber pouch, in particular having two, three, four or more chambers.

- 45 11. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it is a water-soluble packaging or packaging made of a film containing polyvinyl alcohol or polyvinyl alcohol copolymer.

12. The use of a cleaning agent according to one of the preceding claims 1 to 11 in a cleaning method in an automatic dishwasher.

- 50 13. A method for cleaning dishes, preferably in an automatic dishwasher, **characterized in that** a cleaning agent according to one of claims 1 to 11 is used.

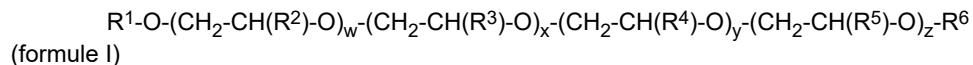
55

Revendications

1. Agent de nettoyage pré-dosé, de préférence agent de lavage pour lave-vaiselle, dans un emballage hydrosoluble comportant au moins deux compartiments, comprenant au moins une phase solide, de préférence pulvérulente, et au moins une phase liquide,
55 caractérisé en ce que la phase liquide (ou les phases liquides)

a) contient(nen)t au moins un, et de préférence deux, trois, quatre constituant(s) alcoxylé(s) ou plus, répondant à

la formule I ci-après



5

où

R¹ est choisi parmi -H, -CH₃ ou représente un radical alkyle ou alcényle en C₂ à C₂₄ linéaire ou ramifié, saturé ou mono- ou poly-insaturé ;

10 R², R³, R⁴, R⁵ sont, dans chaque cas indépendamment les uns des autres, choisis parmi -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, et de préférence -H ou -CH₃;

R⁶ est choisi parmi -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, un radical alkyle ou alcényle en C₅ à C₂₄, ainsi que -CH₂CH(OH)R⁷,

15 R⁷ représente un radical alkyle ou alcényle en C₆ à C₂₆ linéaire ou ramifié, saturé ou mono- ou poly-insaturé ; et

w, x, y et z peuvent, dans chaque cas indépendamment les uns des autres, prendre des valeurs allant de 1 à 120, avec x, y et/ou z = 0,

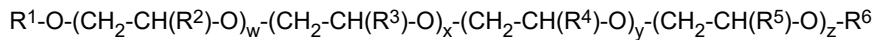
20 b) contient(nen)t moins de 5 % en poids des composés organiques, qui ont un poids moléculaire moyen inférieur à 175 g/mol, de préférence inférieur à 150 g/mol ; et

c) contient(nen)t moins de 7 % en poids d'eau, le pH d'une solution aqueuse à 20°C, contenant 10 % en poids de l'agent de nettoyage total, se situant dans une plage de 7 à 14, en particulier supérieure à 7, notamment dans une plage de 8 à 13, de préférence de 9 à 12, et au moins un polyalkylèneglycol, de préférence au moins un polyéthylèneglycol ou au moins un polypropylèneglycol, en particulier au moins un polyéthylèneglycol, ayant un poids moléculaire moyen compris entre 160 et 6000, étant contenu dans la phase liquide en tant qu'un des composants selon a).

2. Agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, dans la phase liquide, au moins l'un, de préférence plusieurs, en particulier la totalité des constituants selon a) ont un point de fusion (à 1 bar) ≤ 30 °C, de préférence ≤ 25 °C, et en particulier ≤ 20 °C.

3. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la phase liquide contient, comme l'un des composants selon a), au moins un polyalkylèneglycol, de préférence au moins un polyéthylèneglycol ou au moins un polypropylèneglycol, en particulier au moins un polyéthylèneglycol, ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 5000, en particulier compris entre 300 et 4000.

4. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'un** constituant de formule (I)



40

où

R¹ est choisi parmi les radicaux alkyle en C₈ à C₁₆ linéaires ou ramifiés, et saturés ;

R² et R⁴ correspondent à -H, et R³ et R⁵ correspondent à -CH₃,

45 R⁶ est choisi parmi -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, un radical alkyle en C₅ à C₂₀ (linéaire ou ramifié), et, choisis indépendamment les uns des autres, w = 1 à 6, de préférence 1,5 à 4,5, et en particulier 2 à 3 ;

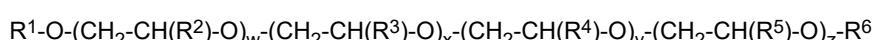
x = 1 à 6, de préférence 1,5 à 4,5, et en particulier 2 à 3 ;

y = 0 à 6, de préférence 1,5 à 4,5, 2 à 3 ;

50 z = 0 à 6, de préférence 1,5 à 4,5, 2 à 3,

est présent dans la phase liquide en tant que l'un des constituants selon a).

5. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins un tensioactif non ionique fermé par des groupes terminaux selon la formule (I)



Où

- R¹ représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 2 à 26 atomes de carbone ;
- R² = H,
- R⁶ est choisi parmi -CH₂CH(OH)R⁷, R⁷ représentant un radical alkyle ou alcényle en C₆ à C₂₆ linéaire ou ramifié, saturé ou mono- ou poly-insaturé ;
et
- w = 1 à 120, de préférence 10 à 80, et en particulier 20 à 40 ; et x, y, z = 0,

10 est présent dans la phase liquide en tant que l'un des constituants selon a).

15 6. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la quantité de tous les constituants selon a) dans la phase liquide représente entre 10 et 80 % en poids, de préférence entre 20 et 70 % en poids (dans chaque cas par rapport au poids total de la phase liquide).

7. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les constituants organiques selon b) sont liquides à 20 °C et 1 bar.

20 8. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage contient de préférence moins de 1 % en poids de phosphates, par rapport au poids total de l'agent de nettoyage.

25 9. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage contient de préférence du phosphonate (par rapport au pourcentage du groupe phosphonate) en des quantités allant de 0,01 à 25 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids, de 8 à 15 % en poids de phosphonate (dans chaque cas par rapport au poids total de l'agent).

30 10. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il s'agit d'un emballage multi-compartiments**, de préférence d'un sachet multi-compartiments, comportant en particulier deux, trois, quatre compartiments ou plus.

35 11. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il s'agit d'un emballage hydrosoluble** constitué d'un film à base d'alcool polyvinyle ou de copolymère d'alcool polyvinyle.

12. Utilisation d'un agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes 1 à 11 dans un procédé de nettoyage en lave-vaisselle.

30 13. Procédé de nettoyage de la vaisselle, de préférence en lave-vaisselle, **caractérisé en ce que** l'on utilise un agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 11.

40

45

50

55