

(19)



(11)

EP 2 091 833 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.09.2012 Patentblatt 2012/38

(51) Int Cl.:
B65D 47/06 *(2006.01)* **B65D 47/20** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **07802638.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/058497

(22) Anmeldetag: **16.08.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/061815 (29.05.2008 Gazette 2008/22)

(54) **VERSCHLUß MIT SELBSTTÄTIG ÖFFNENDER VERSCHLUßKLAPPE**

CLOSURE COMPRISING A SELF-OPENING CLOSURE FLAP

SYSTÈME DE BOUCHAGE À CAPUCHON DE BOUCHAGE À OUVERTURE AUTOMATIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **22.11.2006 DE 102006055434**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.2009 Patentblatt 2009/35

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

(72) Erfinder: **NACHTSHEIM, Markus
40764 Langenfeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 280 142 EP-A- 0 826 607
EP-A- 1 125 854 US-A- 6 050 433
US-A1- 2005 061 814**

EP 2 091 833 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Verschluss mit selbsttätig öffnender Verschlussklappe, wobei das selbsttätig Öffnen der Verschlussklappe durch einen elastischen, produktführenden Schlauch bewirkt ist.

Stand der Technik

[0002] Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl verschiedenster Verschlüsse zur Abgabe von unterschiedlichen Produkten bekannt. Es besteht ein ständiges Bedürfnis darin, derartige Verschlüsse für den Anwender einfacher und konvenienter auszugestalten.

[0003] Insbesondere im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel gibt es einen Trend hin zu fließfähigen Zubereitungen, da diese hinsichtlich ihrer Reinigungsleistung häufig entscheidende Vorteile gegenüber den vergleichbaren pulverförmigen, granularen oder tablettenförmigen, festen Alternativen aufweisen, wobei in jüngster Zeit ein verstärktes Augenmerk auf die Reinigungsleistung bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen bzw. in Reinigungsgängen mit verringertem Wasserverbrauch gelegt wird.

[0004] Ein gattungsgemäßer Verschluss gemäß Obergriff des Anspruchs 1 ist beispielsweise aus EP1427647B1 bekannt. EP1427647B1 offenbart einen, insbesondere zur Abgabe von Getränken ausgebildeten Verschluss mit einem elastischen, produktführenden Schlauch, wobei ein Ende des Schlauchs im Verschluss fixiert ist. Der Verschluss weist des Weiteren ein an dem Verschlussgrundkörper angelenkte Verschlussklappe auf, die in der Verschlussstellung den Schlauch gegen ein Dichtelement quetscht, so dass eine Produktabgabe durch die entsprechende Querschnittsverengung des Schlauches verhindert ist. Zum Öffnen des Verschlusses muss die Verschlussklappe entriegelt und soweit umgeklappt werden, dass der Schlauch aufrecht in seiner Produktabgabeposition steht. Hierzu muss das Verschlussbehältnis in einer Hand des Benutzers fixiert sein, während der Verschluss wie oben beschrieben mit der anderen Hand geöffnet wird.

[0005] Des weiteren ist der aus EP1427647B1 bekannte Verschluss ungeeignet, ein tensidhaltiges Produkt, wie etwas ein Wasch- oder Reinigungsmittel für Textilien, Haushaltswaren, Haushaltsoberflächen, für menschliche Haut oder Haare vor einem unbeabsichtigten Auslaufen, insbesondere in einer Über-Kopf-Position, abzudichten.

Aufgabe der Erfindung

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es daher, die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zu überwinden und einen kostengünstig herstellbaren Verschluss bereitzustellen, der es ermöglicht, den Verschluss mit einer Hand auf einfache und konveniente Weise zu Öffnen.

[0007] Die Aufgabe wird durch einen Verschluss mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und einer Verpackung mit den Merkmalen des Anspruchs 19 gelöst.

[0008] Vorteil des erfindungsgemäßen Verschlusses ist es, dass kein separates Federelement zur Ausbildung des selbstöffnenden Mechanismus benötigt wird, da der produktführende, elastische Schlauch sowohl zur Produktleitung aus dem Behälter als auch als Federelement fungiert. Hierdurch lässt sich die Selbstöffnungsfunktion des Verschlusses auf sehr kosteneffiziente Weise realisieren.

Verschlussklappe

[0009] Eine Verschlussklappe im Sinne dieser Anmeldung ist ein am Verschluss angeordnetes Verschließmittel, das alleine oder in Verbindung mit dem Verschluss zum Verschließen einer Produktabgabeöffnung dient.

[0010] Somit sind vom Begriff Verschlussklappe alle für den erfindungsgemäßen Verschluss geeigneten Deckel, Verschließkappen, Zapfen, Stopfen und dergleichen mit erfasst.

[0011] Insbesondere kann die Verschlussklappe als Aussenklappe, Innenklappe oder Verschließklappe, Klappendeckel, Nockendeckel, Bajonettverschlussdeckel, Scharnierdeckel, Schiebedeckel, Schnappdeckel, Klemmdeckel, Schraubdeckel, Stülpedeckel, Übergreifdeckel oder dergleichen ausgebildet sein.

[0012] Besonders vorteilhaft ist es, die Verschlussklappe fest, aber beweglich am Verschluss auszubilden, so dass sich beim Öffnen des Verschlusses die Verschlussklappe nicht unbeabsichtigt vom Verschluss löst.

[0013] Im Hinblick auf eine kostengünstige Herstellung des erfindungsgemäßen Verschlusses ist es von Vorteil, die Verschlussklappe einstückig am Verschluss auszuformen, wobei es insbesondere vorteilhaft ist, dass die Verschlussklappe in dieser Ausgestaltung am Verschluss anlenkbar ist. Obwohl sich hierdurch eine preiswerte und einfache Lösung realisieren lässt, kann es, je nach konstruktiver Ausgestaltung, im Bereich der Anlenklinie zu einer Materialermüdung kommen, welche zu Rissbildung und vollständigem Ablösen oder zu einem sich ändernden Anlenkverhalten führen können.

[0014] Von daher ist es bevorzugt, dass die Verschlussklappe über ein Scharnier mit dem Verschluss beweglich

verbunden ist. Durch die Lagerung führt die Bewegung der Verschlussklappe zu keinem für die Lebensdauer des Verschlusses relevanten Verschleiß.

[0015] Um den produktführenden und -abgebenden Schlauch gegenüber der Verschlussklappe zu fixieren und beim selbsttätigen Öffnen der Verschlussklappe eine Führung des losen Ende des Schlauches zu gewährleisten, sind an der Verschlussklappe Mittel zur Fixierung des Schlauches vorgesehen. Hierdurch wird des Weiteren sichergestellt, dass der Produktabgabepunkt in der Abgabestellung der Verschlussklappe reproduzierbar und definiert ist.

[0016] Die Mittel zur Fixierung des Schlauches an der Verschlussklappe umfassen alle für den Fachmann als geeignet erscheinenden stoff-, kraft-, und/oder formschlüssigen Fixierungsmittel.

[0017] Insbesondere kann der Schlauch an der Verschlussklappe angeklebt sein. Um eine Bewegung des Schlauches beim Öffnen bzw. Schließen der Verschlussklappe zu erlauben, kann das Fixierungsmittel auch als eine an der Verschlussklappe angeordnete Hülse ausgeformt sein, durch die der Schlauch durchführbar ist und die den Schlauch zumindest teilweise umfasst.

[0018] Zur Konfiguration der Produktabgabemengen aus dem Verschluss, kann die Verschlussklappe Mittel zur Verengung des Schlauchquerschnitts aufweisen. Insbesondere bei der Abgabe zweier Produkte unterschiedlichen Fließverhaltens, beispielsweise aus einem Zweikammerbehältnis, kann durch eine Anpassung der jeweiligen Schlauchquerschnitte eine Anpassung bzw. Einstellung des Dosierverhältnisses erfolgen.

Schlauch

[0019] Die Produktabgabe sowie die zum selbsttätigen Öffnen des Verschlusses notwendige Kraft wird beim erfindungsgemäßen Verschluss durch einen produktführenden, elastischen Schlauch realisiert.

[0020] Durch die Verformung des elastischen Schlauches beim Schließen des Verschlusses wird durch den elastischen Schlauch eine Kraft erzeugt, die der Verformung entgegenwirkt und die eine Rückfederung des Schlauches in seine ursprüngliche Position bewirkt, wenn die die Verformung hervorrufende Kraft vom Schlauch entfernt wird.

[0021] Besonders bevorzugt ist es, eine Verformung des Schlauches aufgrund einer Biegebelastung hervorzurufen, wobei ein Ende des Schlauches im Verschluss fixiert ist, während eine gerichtete Kraft am freien Ende des Schlauchs eine Durchbiegung, bis hin zu einem Knicken des Schlauches bewirkt. Hierdurch lassen sich hinreichend große Federwege zwischen einer Verschluss- und einer Abgabestellung der Verschlussklappe realisieren.

[0022] Um ein vollständiges, selbsttätiges Öffnen des Verschlusses bis in seine Abgabeposition zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, dass der Schlauch eine gewisse, elastische Vorspannung in der Abgabeposition aufweist. Dies kann dadurch bewirkt werden, dass zwischen der Längsachse des Schlauches in der Produktabgabestellung der Verschlussklappe und der Längsachse des Schlauches im ungespannten Zustand des Schlauches ein Winkel α größer als 5° ausgebildet ist.

[0023] Der Schlauch ist bevorzugt aus einem elastischen Kunststoffmaterial gefertigt. Insbesondere ist der Schlauch aus einem Silikonmaterial hergestellt.

Öffnungshilfe

[0024] Der Verschluss umfasst eine Öffnungshilfe zum Lösen der Rastverbindung zwischen Verschlussklappe und Verschluss, so dass bei Betätigung der Öffnungshilfe der Verschluss durch die Federwirkung des Schlauches selbsttätig aus der Verschlussposition in die Produktabgabestellung bewegt wird.

[0025] In einer Ausführungsform kann die Öffnungshilfe als Fingermulde am Verschluss ausgebildet sein, wobei die Fingermulde eine Vertiefung unterhalb des Rastelements darstellt, in die ein Finger in derart einföhrbar ist, dass er unter bzw. hinter die Verschlussklappe bewegt werden kann, um die Rastverbindung zu lösen.

Stabilisierungselement

[0026] Ein Stabilisierungselement im Sinne dieser Anmeldung ist ein an und gegenüber einem Verschluss beweglich ausgebildetes Bauteil, das aus einer ersten Stellung, in der der Verschluss auf einer im Wesentlichen horizontalen Fläche nicht standstabil über Kopf positionierbar ist, in eine zweite Stellung in derart bewegbar ist, dass in dieser zweiten Stellung des Stabilisierungselements der Verschluss auf einer im Wesentlichen horizontalen Flächen in derart standstabil über Kopf positionierbar ist, dass in der über-Kopf-Position des Behälters wenigstens ein Teil des Verschlusses, insbesondere der Verschlusskopf, und wenigstens ein Teil des in der zweiten Stellung befindlichen Stabilisierungselements die Standfläche des Verschlusses ausbilden.

[0027] In einer Ausführungsform ist das Stabilisierungselement als Bügel ausgebildet. Die Bügelform hat den Vorteil eine vergleichsweise langgestreckte, linienförmige Auflagekante bereitzustellen, die zur Abstützung des Verschlusses in der über-Kopf-Position dient.

[0028] Das Stabilisierungselement kann mittels einer Drehbewegung, einer Linearbewegung oder einer Kombination

hieraus, gegenüber dem Verschluss beweglich sein.

[0029] Das Stabilisierungselement kann schwenkbar, ausfahrbar, klappbar, ausziehbar, herausdrehbar, aufstellbar gegenüber dem Verschluss angeordnet sein.

[0030] Das Stabilisierungselement kann als Klappe, Bügel, Stempel, Zylinder oder dergleichen ausgeformt sein.

[0031] In seiner zweiten Stellung, spannt das Stabilisierungselement einen Polygonzug auf, der die Standfläche des Verschlusses auf einer horizontalen ebenen Fläche in der Über-Kopf-Position umschließt.

[0032] Die Auflagestellen des Verschlusses auf der horizontalen Ebene bilden hierbei die Stützstellen des Polygonzugs, wenn die Auflagestelle im Wesentlichen punktförmig ist bzw. die Seiten des Polygonzugs, wenn die Auflagestelle im Wesentlichen linienförmig ist.

[0033] Der Polygonzug kann insbesondere als Dreieck, Kegelstumpf, Quadrat, Rechteck, Trapez, Parallelogramm ausgebildet sein.

[0034] Um den Verschluss mit dem Behälter standstabil in der Über-Kopf-Lage positionieren zu können, liegt die Projektion des Schwerpunkts des am Verschluss angeordneten Behälters senkrecht auf die horizontale Ebene innerhalb der durch den Polygonzug aufgespannte Standfläche des Verschlusses.

[0035] Besonders bevorzugt ist es, dass der Schwerpunkt des Behälters gegenüber dem Schwerpunkt der Standfläche leicht in Richtung der durch den Bügel gebildeten Stützlinie verschoben ist, wodurch die Standstabilität des Verschlusses mit dem Behälter weiter erhöht werden kann.

[0036] In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, wird die Verschlussklappe in der Verschlussstellung durch das als schwenkbarer Bügel ausgeformte Stabilisierungselement in der Verschlussstellung fixiert. Durch diese erzwungene Abdichtung, in der das Eigengewicht des Behälters zur Erzeugung eines die Dichtigkeit verstärkenden Drucks auf die Verschlussklappe verwendet wird, kann der Verschluss für einen längeren Zeitraum in der über-Kopf-Position standstabil positioniert werden, um auf bequeme Weise selbst bei dickflüssigen Produkten eine praktisch restlose Entleerung des Behälters zu erzielen, ohne dass die Flasche manuell in der auf dem Kopf stehenden Lage festgehalten werden muss. Die Erzeugung eines die Dichtigkeit verstärkenden Drucks hat des Weiteren den Vorteil, dass ein unbeabsichtigtes Kriechen von tensidhaltigen Zubereitungen durch die Dichtungselemente des Verschlusses verhindert wird.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind der Bügel und die Verschlussklappe fest miteinander verbunden. Dies hat den Vorteil, dass der Bügel beim Überführen der Verschlussklappe aus der Abgabeposition in die Verschlussposition mitbewegt wird und in der Verschlussposition der Verschlussklappe der Bügel in seiner Über-Kopf-Stand-Lage positioniert ist. Der Verschluss ist somit automatisch bei geschlossener Verschlussklappe zur Positionierung in der Über-Kopf-Stellung vorbereitet.

[0038] Um die Rutsicherheit des Verschlusses auf der horizontalen Ebene zu verbessern, können das Stabilisierungselement und/oder der Stützbereich des Verschlusses mit einem rutsicheren Material versehen sein.

[0039] Um ein selbsttätige Bewegung des Stabilisierungselements aus seiner ersten in die zweite Stellung zu realisieren, kann das Stabilisierungselement mit Federelementen gekoppelt sein, die beim Lösen des Stabilisierungselements aus der ersten Stellung mittels der Federwirkung, das Stabilisierungselement selbsttätig in die zweite Stellung überführen.

Behälter

[0040] Ein Behälter im Sinne dieser Anmeldung ist eine Vorrichtung, die dazu bestimmt ist, eine Zubereitung derart zu umhüllen, dass sie versand-, lager- und/oder verkaufsfähig wird.

[0041] Der Behälter weist üblicherweise einen Boden und eine Mantelfläche auf, durch die ein Volumen zur Aufnahme einer Zubereitung geformt wird. Ferner weist der Behälter regelmäßig eine Öffnung zur Abgabe der Zubereitung aus dem Behälter auf, wobei die Öffnung durch einen Verschluss, insbesondere durch den erfindungsgemäßen Verschluss, verschließbar ist.

[0042] Der Behälter kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe der Flaschen, Container, Dosen, Schachteln, Beutel etc.

[0043] Der Behälter ist insbesondere als Mehrkammerbehältnis, bevorzugt als Zweikammerflasche, ausgebildet.

[0044] Das Mehrkammerbehältnis kann besonders kostengünstig hergestellt werden, indem es einstückig ausgeführt wird. Hierzu eignen sich insbesondere Extrusionsblasverfahren in denen das Mehrkammerbehältnis aus Kunststoff wie PE, PP, Polyester, Co-Polyester, PVC, TPE oder dergleichen geformt wird.

[0045] Um zu verhindern, dass durch Zusammendrücken nur einer Kammer die Wirkstofffluidabgabecharakteristik des Mehrkammerbehältnisses beeinflusst wird, ist das Mehrkammerbehältnis vorteilhafter Weise im Wesentlichen formstabil ausgeformt. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Abgabe aus dem Mehrkammerbehältnis im Wesentlichen allein durch die auf die Wirkstofffluide einwirkende Schwerkraft bewirkt wird.

[0046] Die Kammern sind als jeweils vollständige Behältnisse ausgeführt und nur über mindestens einen, vorzugsweise genau einen zwischen den Kammern ausgebildeten Verbindungssteg miteinander verbunden. Der Verbindungssteg ist bevorzugt integral an die einander zugewandten Innenseiten der Kammern angeformt, insbesondere beispielsweise im

Blasformverfahren mit den Kammern gleichzeitig ausgeformt. Besonders zweckmäßig ist es, wenn der Verbindungssteg etwa mittig angeordnet ist und sich i.w. - gegebenenfalls mit Unterbrechungen - über die volle Länge der Kammern erstreckt.

[0047] Es empfiehlt sich, das Mehrkammerbehältnis aus einem Werkstoff herzustellen. Dies hat Vorteile hinsichtlich der Fertigungskomplexität, einer kostengünstigeren Herstellausrüstung, Maßgenauigkeit in der Fertigung sowie der Vermeidung von zusätzlichen Fügekosten. Bevorzugter Weise ist das Mehrkammerbehältnis aus einem Kunststoff gebildet.

[0048] In besonderen Fällen kann es jedoch notwendig sein, die Kammern des Mehrkammerbehältnisses aus unterschiedlichen Werkstoffen zu fertigen, insbesondere dann, wenn ein Wirkstofffluid den Werkstoff einer Kammer angreifen würde.

[0049] Typische Gesamtvolumina von Aufnahmebehältern im Anwendungsbereich von Flüssigwaschmitteln liegen zwischen 100 ml und 10.000 ml, bevorzugt zwischen 1.000 ml und 3.000 ml.

[0050] Im Anwendungsbereich des Haushalts, beispielsweise bei Reinigungsmitteln oder Geschirrspülmitteln, liegen die üblichen Gesamtvolumina von Aufnahmebehältnissen zwischen 50 ml und 10.000 ml, wobei ein bevorzugter Bereich zwischen 400 ml und 2.000 ml liegt.

[0051] Natürlich ist das Gesamtvolumina des Mehrkammerbehältnisses anwendungsspezifisch und von den Wirkstofffluiden abhängig und kann durch den Fachmann entsprechend skaliert werden.

[0052] Das Extrusionsblasformverfahren ist ein zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mehrkammerbehältnisses. Bei entsprechender Modifikation insbesondere des Blasformverfahrens kann es gelingen, dass die einstückig miteinander ausgeführten Kammern eine unterschiedliche Lichtdurchlässigkeit und/oder eine unterschiedliche Einfärbung aufweisen. Insbesondere kann es sich empfehlen, trotz einstückiger Ausführung den einen Aufnahmebehälter opak, den anderen Aufnahmebehälter durchsichtig auszuführen oder bei mehreren Aufnahmebehältern die Aufnahmebehälter in unterschiedlicher Einfärbung auszuführen. Es hat sich gezeigt, dass manche Wirkstofffluide lichtempfindlich sind. Andere, mit dem jeweiligen Wirkstofffluid in Verbindung zu applizierende Wirkstofffluide sind weniger lichtempfindlich. Eine opake Einfärbung des für das lichtempfindlichere Wirkstofffluid vorgesehenen Aufnahmebehälters beseitigt hier Probleme.

[0053] Das Extrusionsblasverfahren erlaubt jedoch wie andere Herstellverfahren auch, die separate Herstellung der einzelnen Kammer und das anschließende Fügen der Kammer zu einem Mehrkammerbehältnis

Zusammensetzung der Wirkstofffluide

[0054] Bezüglich zwei- und mehrphasiger Reinigungsmittel kann auf die folgenden Durckschriften verwiesen werden, deren Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist: DE 198 11 387 A bzw. WO 99/47634 A, DE 198 11 386 A bzw. WO 99/47635 A, DE 198 59 774 A bzw. WO 00/39270 A, DE 100 62 045 A bzw. WO 02/48308 A, DE 100 60 096 A bzw. WO 02/44314 A, DE 198 59 799 A bzw. WO 00/39268 A, DE 198 59 808 A bzw. WO 00/39267 A, DE 198 59 778 A bzw. WO 00/39269 A, DE 199 36 727 A bzw. WO 01/10996 A, DE 199 45 506 A bzw. WO 01/21753 A, DE 199 45 503 A bzw. WO 01/21755 A, DE 199 45 505 A bzw. WO 01/21754 A und DE 101 37 047 A. Für die Applikation speziell von Waschmitteln kann das Mehrkammerbehältnis beispielsweise Rezepturen in den Kammern umfassen, wie sie in der DE 102 15 602 A1 und der DE 101 49 719 A1 beschrieben sind, deren gesamter Inhalt hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

[0055] Neben den Flüssigkeiten gelten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch fließfähige Feststoffe, wie beispielsweise Pulver, Granulate oder Mikrokompatate als fließfähige Substanzen/Substanzgemische. Die genannten Feststoffe können dabei in amorpher und/oder kristalliner und/oder teilkristalliner Form vorliegen. Die Partikelgröße dieser fließfähigen Feststoffe liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 2000 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 1000 μm und insbesondere im Bereich von 50 bis 500 μm . Besonders bevorzugt werden fließfähige Feststoffe, in welchen mindestens 70 Gew.-% der Partikel, vorzugsweise-mindestens 90 Gew.-% der Partikel eine Partikelgröße unterhalb 1000 μm , bevorzugt unterhalb 800 μm , besonders bevorzugt unterhalb 400 μm aufweisen.

[0056] In den fließfähigen Substanzen, welche bevorzugt eine oder mehrere der vorstehend genannten nichtwässrigen Lösungsmittel enthalten können, können weitere Aktivsubstanzen vorzugsweise aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Polymere, Gerüststoffe, Tenside, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Konservierungsmittel, Desintegrationshilfsmittel, Antiredepositionsmittel, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Glaskorrosionsinhibitoren, sowie Korrosionsinhibitoren enthalten sein.

[0057] Die Zubereitung ist besonders bevorzugt durch zwei voneinander getrennte flüssige Reinigungsmittel A und B gebildet.

Gerüststoffe

[0058] Zu den Gerüststoffe zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und —wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen— auch die Phosphate.

[0059] Mit besonderem Vorzug werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, 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. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyit), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit).

[0060] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0061] Die flüssigen Reinigungsmittel A und/oder B enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-% von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des jeweiligen Reinigungsmittels A oder B, enthalten sind.

[0062] 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. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen.

[0063] Alternativ oder in Kombination mit den vorgenannten amorphen Natriumsilikaten röntgenamorphe Silikate eingesetzt, deren Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe zehn bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0064] Es ist bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den flüssigen Reinigungsmittel A und/oder B in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des jeweiligen Reinigungsmittels A oder B, enthalten sind.

[0065] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0066] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0067] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0068] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in den flüssigen Reinigungsmitteln A und/oder B eingesetzt, so enthalten bevorzugte Kombinationsprodukte diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des jeweiligen Reinigungsmittels A oder B, enthalten sind.

Organische Cobuilder

[0069] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0070] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0071] Mit besonderem Vorzug wird als Gerüstsubstanz die Citronensäure oder Salze der Citronensäure eingesetzt. Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine der Reinigungsmittel A oder B Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und das der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 6 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0072] Eine weitere besonders bevorzugte Gerüstsubstanz ist die Methylglycindiessigsäure (MGDA). Verfahren dass das Reinigungsmittel Methylglycindiessigsäure oder ein Salz der Methylglycindiessigsäure enthält und das der Gewichtsanteil der Methylglycindiessigsäure oder des Salzes der Methylglycindiessigsäure vorzugsweise zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 6 Gew.-% beträgt, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0073] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0074] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0075] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0076] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, 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.

[0077] Der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 6 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 und 4 Gew.-%.

[0078] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0079] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0080] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0081] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze.

[0082] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können.

Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0083] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0084] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

[0085] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate.

[0086] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0087] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

Enzyme

[0088] Als weiteren Bestandteil enthält die als Reinigungsmittel eingesetzte Zusammensetzung Enzyme. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0089] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0090] Beispiele für einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0091] Andere Beispiele für 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 dem Aminosäureaustausch D96L. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0092] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0093] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Me-

diatoren).

[0094] Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören 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 versetzt.

[0095] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0096] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0097] 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. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0098] Ein in einem Mittel enthaltenes 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. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten zu diesem Zweck Stabilisatoren.

[0099] Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden hierfür Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester eingesetzt, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure, beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen. Auch Peptid-aldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, insbesondere solche aus 2 bis 50 Monomeren werden zu diesem Zweck eingesetzt. Zu den peptidischen reversiblen Proteaseinhibitoren gehören unter anderem Ovomuroid und Leupeptin. Auch spezifische, reversible Peptid-Inhibitoren für die Protease Subtilisin sowie Fusionsproteine aus Proteasen und spezifischen Peptid-Inhibitoren sind hierfür geeignet.

[0100] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate sind für diesen Zweck geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

[0101] Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Auch Di-Glycerinphosphat schützt gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat.

[0102] Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind lineare C₈-C₁₈ Polyoxalylene. Auch Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und vermögen vorzugsweise, diese zusätzlich in ihrer Leistung zu steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen erfüllen vorzugsweise eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren. Hydrophobes, nichtionisches Polymer stabilisiert insbesondere eine gegebenenfalls enthaltene Cellulase.

[0103] Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall; hierfür sind beispielsweise schwefelhaltige Reduktionsmittel geläufig. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker.

[0104] Besonders bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren eingesetzt, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit

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

[0105] Ein weiteres mit besonderem Vorzug zur Stabilisierung der enzymatischen Zubereitungen eingesetztes Mittel ist Kaliumsulfat (K_2SO_4).

[0106] Wie eingangs ausgeführt, beträgt der Gewichtsanteil der Enzyme am Gesamtgewicht des flüssigen Reinigungsmittel A zwischen 0,1 und 10 Gew.-%. In besonders bevorzugten Kombinationsprodukten beträgt der Gewichtsanteil des Enzyms am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A zwischen 0,2 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 8 Gew.-%.

[0107] Obgleich das flüssige Reinigungsmittel B selbstverständlich auch Enzyme enthalten kann, ist es doch bevorzugt, dass der Enzymgehalt des Reinigungsmittels B weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel B keine Enzyme enthält.

[0108] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das flüssige Reinigungsmittel A eine Kombination von Protease- und Amylase-Zubereitungen auf.

Lösungsmittel

[0109] Als weiteren Bestandteil enthalten die Reinigungsmittel A und/oder B ein Lösungsmittel. In der einfachsten Ausführungsform handelt es sich bei diesem Lösungsmittel ausschließlich um Wasser.

[0110] Bevorzugte organische Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Diole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei "wasserlösliche" Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungsmittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

[0111] Organische Lösungsmittel, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykoldimethylether, Di-ethylenglykolethylether, Propylenglykoldimethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykoldimethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0112] Als besonders wirkungsvoll im Hinblick auf die Reinigungsleistung und hier wiederum hinsichtlich der Reinigungsleistung an bleichbaren Anschmutzungen, insbesondere an Teeanschmutzungen haben sich die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und/oder der Alkanolamine.

[0113] Als organische Amine werden insbesondere die primären und die sekundären Alkylamine, die Alkylenamine sowie Mischungen dieser organischen Amine bevorzugt. Zur Gruppe der bevorzugten primären Alkylamine zählen Monomethylamin, Monoethylamin, Monopropylamin, Monobutylamin, Monopentylamin und Cyclohexylamin. Zur Gruppe der bevorzugten sekundären Alkylamine zählt insbesondere Dimethylamin.

[0114] Bevorzugte Alkanolamine sind insbesondere die primären, sekundären und tertiären Alkanolamine sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte primäre Alkanolamine sind Monoethanolamin (2-Aminoethanol, MEA), Monoisopropanolamin, Diethylethanolamin (2-(Diethylamino)-ethanol). Besonders bevorzugte sekundäre Alkanolamine sind Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol, DEA, Bis(2-hydroxyethyl)amin), N-Methyl-Diethanolamin, N-Ethyl-Diethanolamin. Diisopropanolamin und Morpholin. Besonders bevorzugte tertiäre Alkanolamine sind Triethanolamin und Triisopropanolamin.

[0115] Besonders leistungsstarke Verfahrensvarianten sind dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reinigungsmittel A und/oder das flüssige Reinigungsmittel B ein Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Lösungsmittel enthält, wobei es sich bei dem organischen Lösungsmittel vorzugsweise um ein organisches Amin und/oder ein Alkanolamin, vorzugsweise um Ethanolamin handelt.

[0116] Enthalten die Reinigungsmittel A und/oder B neben dem organischen Amin weiterhin Wasser, so werden solche erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Amin und/oder Alkanolamin in dem Reinigungsmittel A oder B mehr als 1:1, vorzugsweise mehr als 2:1 und insbesondere mehr als 5:1 beträgt.

[0117] Besonders bevorzugte Reinigungsmittel A und/oder B enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Reinigungsmittels, zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,5 und 6 Gew.-% eines organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amins und der Alkanolamine. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das flüssige Reinigungsmittel B, bezogen

auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, einen Gewichtsanteil eines organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amins und der Alkanolamine zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,5 und 6 Gew.-% aufweist, während der Gewichtsanteil an organischem Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und der Alkanolamine in dem flüssigen Reinigungsmittel A, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% beträgt und insbesondere kein organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der organischen Amine und der Alkanolamine in dem Reinigungsmittel A enthalten ist.

10 Viskosität

[0118] Hinsichtlich ihrer Dosierbarkeit haben sich solche Reinigungsmittel als vorteilhaft erwiesen, die eine Viskosität von mehr als 10000 mPas, vorzugsweise mehr als 50000 mPas und insbesondere mehr als 100000 mPas aufweisen.

[0119] Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher Zubereitungen, bei denen die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) mindestens einer der Reinigungsmittel A oder B zwischen 200 und 10000 mPas, vorzugsweise zwischen 500 und 7000 mPas und insbesondere zwischen 1000 und 4000 mPas beträgt. Die Viskosität (Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) besonders bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmittel liegt oberhalb 500 mPas, vorzugsweise oberhalb 1000 mPas und insbesondere oberhalb 2000 mPas.

[0120] Um die gewünschte Viskosität der Reinigungsmittel zu erreichen, werden diesen Mitteln vorzugsweise Verdickungsmittel, insbesondere Verdickungsmittel aus der Gruppe Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren zugesetzt, wobei es sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat, wenn die Reinigungsmittel das Verdickungsmittel in Mengen zwischen 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 6 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

[0121] Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, sind wie zuvor beschrieben beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

[0122] Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielsweise seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

[0123] Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane. Verdickungsmittel aus diesen Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure (stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β-D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) angeboten.

Bleichmittel

[0124] In dem Reinigungsmittel können weiterhin Bleichmittel enthalten, wobei hinsichtlich des Bleichmittelgehaltes der Reinigungsmittel A und B jedoch zwischen zwei bevorzugten Varianten unterschieden werden kann.

[0125] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform ist der Bleichmittelgehalt der flüssigen Reinigungsmittel A und B niedrig gewählt und beträgt vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%. Überraschenderweise konnte durch die Verfahrensführung auch durch den Einsatz Bleichmittel-armer Reinigungsmittel eine Reinigungsleistung erzielt werden, die mit der Reinigungsleistung Bleichmittel-haltiger Reinger vergleichbar ist. Durch den Verzicht auf Bleichmittel konnte jedoch gleichzeitig bei sinkenden Herstellkosten die rezepturelle Freiheit erhöht werden.

[0126] Besonders bevorzugt ist es, dass der Bleichmittelgehalt der Reinigungsmittel A und B jeweils weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Insbesondere bevorzugt werden Verfahren bei denen die Reinigungsmittel A und B keine Bleichmittel

enthalten.

[0127] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Reinigungsmittel A und/oder B Bleichmittel, bei denen das Reinigungsmittel B einen Bleichmittelgehalt zwischen 0,1 und 15 Gew.-% aufweist. Bevorzugt ist es des Weiteren, dass der Bleichmittelgehalt des Reinigungsmittels B, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels B, zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2,0 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 12 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 10 Gew.-% beträgt. Der Bleichmittelgehalt der Reinigungsmittels A beträgt in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist es, dass das Reinigungsmittel A keine Bleichmittel enthält.

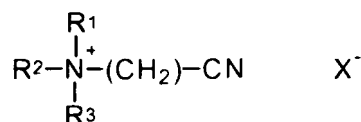
[0128] Zur Gruppe der Bleichmittel zählen neben H_2O_2 beispielsweise die in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0129] Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure).

[0130] Enthalten die Reinigungsmittel A und/oder B Bleichmittel, so werden vorzugsweise zusätzlich Bleichaktivatoren eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen.

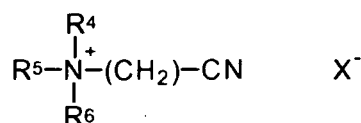
Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R^1 für -H, - CH_3 , einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe - Cl, -Br, -OH, - NH_2 , -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - CH_2 -CN, - CH_3 , - CH_2 - CH_3 , - CH_2 - CH_2 - CH_3 , - $CH(CH_3)$ - CH_3 , - CH_2 -OH, - CH_2 - CH_2 -OH, - $CH(OH)$ - CH_3 , - CH_2 - CH_2 - CH_2 -OH, - CH_2 - $CH(OH)$ - CH_3 , - $CH(OH)$ - CH_2 - CH_3 , -(CH_2 - CH_2 -O) $_n$ H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

[0131] Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



in der R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - CH_3 , - CH_2 - CH_3 , - CH_2 - CH_2 - CH_3 , - $CH(CH_3)$ - CH_3 ,

wobei R^4 zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt ist.

[0132] Als Bleichaktivatoren können weiterhin Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SOR-MAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0133] Sofern neben den Nitrilquats weitere Bleichaktivatoren eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) eingesetzt.

[0134] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch so genannte Bleichkatalysatoren eingesetzt werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0135] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats eingesetzt.

[0136] Als besonders wirkungsvoll für den Einsatz in einem Verfahren haben sich die Chlorbleichmittel erwiesen. Zur Gruppe dieser Bleichmittel zählen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide wie Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin gehören ebenfalls zur Gruppe dieser Bleichmittel.

[0137] Zubereitungen, bei denen das Reinigungsmittel B 0,1 bis 20 Gew.-% eines Chlorbleichmittels enthält, werden bevorzugt.

Tenside

[0138] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

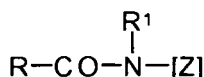
[0139] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0140] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0141] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokos-alkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr

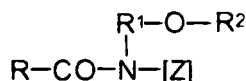
als die Hälfte davon.

[0142] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0143] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0144] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0145] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenvverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0146] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0147] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Tenside eingesetzt, welche ein oder mehrere Talgfettalkohole mit 20 bis 30 EO in Kombination mit einem Silikonentschäumer enthalten.

[0148] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0149] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hoch-

viskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa.s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa.s und insbesondere oberhalb 40 Pa.s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

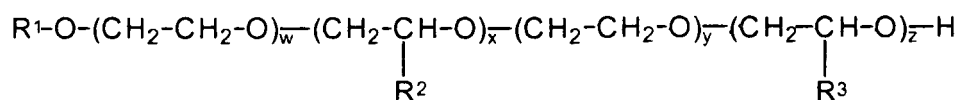
[0150] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0151] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0152] 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.

[0153] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0154] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



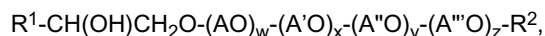
bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus —CH_3 , $\text{—CH}_2\text{CH}_3$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{CH(CH}_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0155] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen $\text{R}^1\text{—OH}$ und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0156] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_3$ bzw. $\text{CH(CH}_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 bzw. R^3 für einen Rest —CH_3 , w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

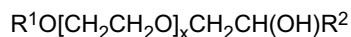
[0157] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0158] Tenside der allgemeinen Formel



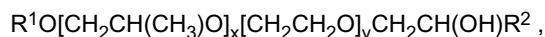
in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{2-40} -Alkyl- oder — Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind bevorzugt.

[0159] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die gemäß der Formel



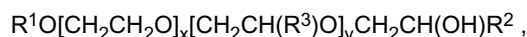
neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 40 und 60 steht.

[0160] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel



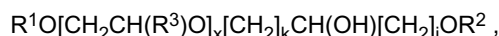
in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0161] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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

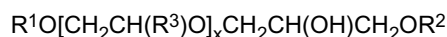
[0162] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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

[0163] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0164] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

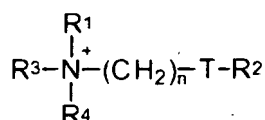
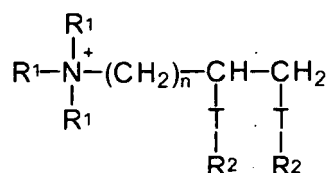
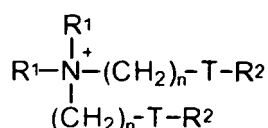
[0165] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0166] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0167] Verfahren, dass das Reinigungsmittel A weiterhin 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,6 bis 4 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, werden bevorzugt.

[0168] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0169] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



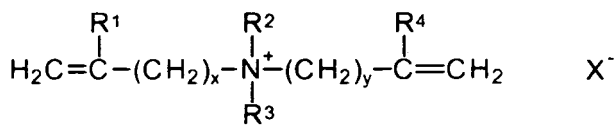
worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, - Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n - T - R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n - T - R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0170] Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0171] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-) Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0172] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

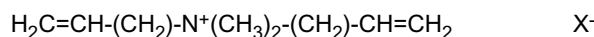
[0173] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xyloisulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

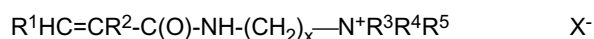
[0174] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

[0175] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2 und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel



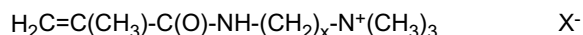
werden im Falle von X^- = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0176] Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$, und $-(CH_2CH_2-O)_nH$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0177] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von X^- = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0178] Polymere werden eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0179] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen

oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0180] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0181] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0182] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen. Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze. Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0183] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

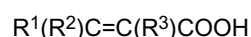
- Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0184] Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Kombinationsprodukts. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Kombinationsprodukte, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, beträgt.

[0185] Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

[0186] Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

[0187] Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel



[0188] Sind bevorzugt, 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 oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0189] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende Formel beschreiben lassen, sind ins-

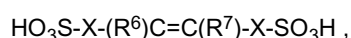
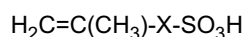
besondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

[0190] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0191] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

[0192] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0193] Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogene oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ und Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$.

[0194] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$

in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

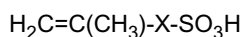
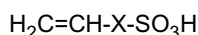
in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

[0195] Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehreren ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

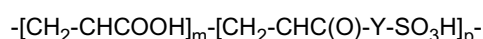
ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln:



in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$
 iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

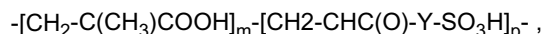
[0196] Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0197] So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel



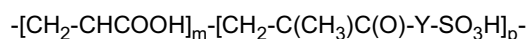
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0198] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel

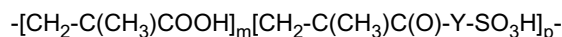


in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0199] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, ebenso bevorzugt wie Copolymere, die Struktureinheiten der Formel

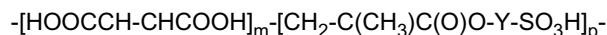


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0200] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel

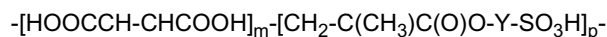
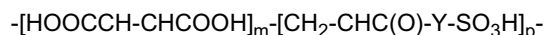
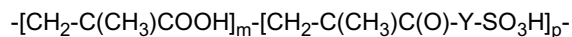
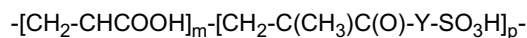
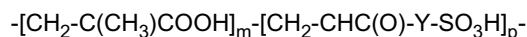
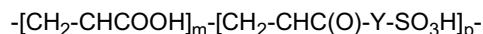


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind. Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht.

[0201] Zusammenfassend sind solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0202] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist bevorzugt.

[0203] Die Monomerenverteilung bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0204] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0205] Die Molmasse bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0206] Kombinationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel A und/oder das Reinigungsmittel B weiterhin bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels A bzw. B 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 12 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-% eines oder mehrerer wasch- oder reinigungsaktiver Polymere enthält, werden bevorzugt.

Glaskorrosionsinhibitoren

[0207] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

[0208] Das Spektrum der bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen

gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0209] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbon-säure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0210] Für den Glaskorrosionsschutz geeignet sind weiterhin die löslichen anorganischen Zinksalze, insbesondere das Zinksulfat, Zinknitrat und Zinkchlorid.

Korrosionsinhibitoren

[0211] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschi-nellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetall-salze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylamino-triazol. Bevorzugt werden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze eingesetzt, wobei diese Substanzen mit besonderem Vorzug in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Gly-kol-, Citronen-, Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

[0212] Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoff-haltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan - und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)=Komplexe, der Cobalt(acetat)-Kom-plexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0213] Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Ben-zotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0214] Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z.B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z.B. Stearat.

[0215] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sowie deren Gemische, so dass die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ mit besonderem Vorzug ein-gesetzt werden.

[0216] Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugs-weise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmateria-lien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, auf-gebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

Duftstoffe

[0217] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe ver-wendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0218] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen

und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "hafteste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

[0219] Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Farbstoffe

[0220] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0221] Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht sowie keine zu starke Affinität gegenüber Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

[0222] Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe.

Konservierungsmittel

[0223] Die Reinigungsmittel können weiterhin Konservierungsmittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderrivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoterer Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

[0224] Hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Lagerstabilität haben sich eine Reihe von Reinigungsmitteln als besonders vorteilhaft erwiesen:

EP 2 091 833 B1

Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
1	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
2	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
3	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
4	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel
5	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
6	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
7	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
8	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
9	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
10	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
11	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
12	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin

EP 2 091 833 B1

(fortgesetzt)

	Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
5	13	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
10	14	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
15	15	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
20	16	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
25	17	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
30	18	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
35	19	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
40	20	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
45	21	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
50	22	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
55	23	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,7 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere

EP 2 091 833 B1

(fortgesetzt)

	Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
5	24	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
10	25	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
15	26	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
20	27	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
25	28	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
30	29	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,6 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
35	30	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,6 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
40			
45	31	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,6 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
50	32	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,6 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichmittel; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
55	33	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin

EP 2 091 833 B1

(fortgesetzt)

	Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
5	34	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
10	35	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
15	36	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
20	37	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
	38	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin
25	39	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
30	40	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
35	41	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89, 7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
40	42	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
45	43	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid
50	44	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
55	45	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
	46	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid

EP 2 091 833 B1

(fortgesetzt)

Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
47	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
48	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
49	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
50	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
51	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
52	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer
53	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
54	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere,
55	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
56	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere

55

(fortgesetzt)

Lfd. Nummer	Reinigungsmittel A, enthaltend	Reinigungsmittel B, enthaltend
57	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
58	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkanolamin; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
59	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid
60	10 bis 75 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,9 Gew.-% Wasser;	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
61	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
62	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,9 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
63	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,7 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,8 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere
64	10 bis 74,7 Gew.-% Gerüststoff(e); 0,1 bis 10 Gew.-% Enzym(e); 24,9 bis 89,6 Gew.-% Wasser; 0,2 bis 10,0 nichtionisches Tensid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer	10 bis 74,8 Gew.-% Gerüststoff(e); 25 bis 89,9 Gew.-% Wasser; 0,1 bis 10 Gew.-% Alkalihydroxid; 0,01 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer 0,01 bis 8 Gew.-% kationische und/oder amphotere Polymere

[0225] Die mit den laufenden Nummern 33 bis 64 bezeichneten Reinigungsmittel A und B weisen vorzugsweise einen Bleichmittelgehalt unterhalb 2 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 1 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 0,5 Gew.-% auf und enthalten ganz bevorzugt keine Bleichmittel.

[0226] Der erfindungsgemäße Verschluss kann insbesondere zur Abgabe von Wasch- und/oder Reinigungsmittel oder Körperpflegeprodukten wie etwa Duschgels, Shampoos, Körperlotionen oder ähnliches dienen.

[0227] Weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der beigefügten Zeichnungen erläutert.

[0228] Es zeigen:

Fig. 1 Verschluss mit geschlossener Verschlussklappe im Querschnitt

Fig. 2 Verschluss mit geöffneter Verschlussklappe im Querschnitt

Fig. 3 Verschluss mit geöffneter Verschlussklappe in perspektivischer Ansicht

5 Fig. 4 Verschluss mit geöffneter Verschlussklappe auf Zweikammerflasche in perspektivischer Ansicht

Bezugszeichenliste

[0229]

10

1. Verschluss
2. Produkt
3. Behälter
4. Verschlussgrundkörper
- 15 5. Befestigungsmittel
6. Verschlussklappe
7. Schlauch
8. erstes Schlauchende
9. zweites Schlauchende
- 20 10. Dichtelement
11. Rastelement
12. Scharnier
13. Druckzone
14. Schlitz
- 25 15. Lager
16. Schlauchaufnahme
17. Anschlag
18. Zapfen
19. Schlauchfixierung
- 30 20. Schlauchverengungsmittel
21. Aussparung
22. halbschalenförmige Vertiefung
23. Drehachse
24. halbschalenförmiger Dom
- 35 25. Platte
26. Anschlag
27. Ablauf
28. Verschlussklappenaufnahme
29. Kammer
- 40 30. Kammer
31. Stabilisierungselement

[0230] Figur 1 zeigt den erfindungsgemäßen Verschluss 1 in einer Querschnittsansicht. Der Verschluss 1 besteht aus einem Verschlussgrundkörper 4 und dem die Verschlussklappe 6 schwenkbar fixiert ist.

45

[0231] Die Lagerung der Verschlussklappe 6 in dem Verschlussgrundkörper 4 ist durch ein Scharnier 12 realisiert, wie aus Figur 3 und Figur 4 ersichtlich ist. Der Verschlussgrundkörper 4 weist um die Drehachse 23 des Scharniers 12 eine halbschalenförmige Vertiefung 22 auf. Die Drehachse 23 des Scharniers 12 und die Mittelachse der halbschalenförmigen Vertiefung 22 sind im Wesentlichen deckungsgleich. Die Verschlussklappe 6 weist einen halbschalenförmigen Dom 24 auf, dessen Mittelachse ebenfalls deckungsgleich mit der Drehachse 23 des Scharniers 12 ist. Der Außendurchmesser des Doms 24 ist geringfügig kleiner als der Innendurchmesser der Vertiefung 22, so dass der Dom 24 im Wesentlichen reibungsfrei in die Vertiefung 22 einschwanken kann.

50

[0232] Vom dem Dom 24 erstreckt sich eine Platte 25 an der eine Schlauchfixierung 19 und Schlauchverengungsmittel 20 sowie ein Rastelement 11a angeordnet sind. Der Dom 24 und die Platte 25 sind einstückig ausgeführt und bilden gemeinsam die Verschlussklappe 6.

55

[0233] Am Verschlussgrundkörper 4 ist ein zweites Rastelement 11 b angeordnet, in das das erste, an der Verschlussklappe 6 ausgebildete Rastelement 11 a eingreifen kann, so dass eine Rastverbindung zwischen Verschlussklappe 6 und Verschlussgrundkörper 4 ausgebildet ist und die Verschlussklappe 6 in einer Verschlussposition im Verschlussgrundkörper lösbar gesichert ist.

[0234] In der halbschalenförmigen Vertiefung 22 ist eine Öffnung und Aufnahme für ein erstes Schlauchende 8 des Schlauchs 7 vorgesehen, so dass das Schlauchende 8 kommunizierend mit dem Inneren eines Behälters, auf den der Verschluss 1 flüssigkeitsdicht fixiert ist, verbunden ist. Die Öffnung ist kleiner als der Schlauchendendurchmesser gewählt, so dass das Schlauchende 8 form- und/oder kraftschlüssig in der Öffnung platzierbar ist. Zusätzlich kann das Schlauchende 8 Absätze aufweisen, die die Fixierung und Dichtigkeit zwischen dem Schlauchende 8 und der Öffnung verbessern.

[0235] Das zweite Schlauchende 9 des Schlauchs 7 ist durch eine Schlauchfixierung 19 mit der Platte 25 der Verschlussklappe 6 verbunden. Wie aus Figur 3 und Figur 4 ersichtlich, ist die Schlauchfixierung als Klammer ausgebildet, in der das Schlauchende 9 fixiert ist. Es ist möglich, das Schlauchende 9 alleinig oder zusätzlich stoffschlüssig, z.B. durch Kleben, an der Platte 5 zu befestigen. Der Schlauch 7 bildet in der in Figur 1 gezeigten Verschlussstellung der Verschlussklappe 6 in etwa einen 90° Winkel zwischen dem ersten Schlauchende 8 und dem zweiten Schlauchende 9 aus. Durch die Elastizität des Schlauchs 7 wird in dieser Verschlussstellung eine auf die Platte 25 einwirkende nach oben gerichtete Federkraft erzeugt, welche durch die Verschlussklappe 6 als Drehmoment auf das Scharnier 12 übertragen wird. Beim Lösen der Rastverbindung 11a, 11b wird die Verschlussklappe 6 somit in eine Produktabgabeposition bewegt.

[0236] Zum Lösen der Rastverbindung ist unterhalb der Rastverbindung 11 am Verschlussgrundkörper 4 eine Druckzone 13 ausgebildet, die bei Ausübung eines Drucks ein Lösen der Rastverbindung bewirkt. Die Druckzone 13 ist durch einen die Druckzone begrenzenden und U-förmig umlaufenden Schlitz 14 definiert. Der im Wesentlichen U-förmige Schlitz 14 ist auf das Rastelement 11 konkav zugewandt.

[0237] Die hierdurch gebildete Lasche kann durch den Benutzer leicht in den Verschlussgrundkörper 4 hineingedrückt werden wodurch die Rastverbindung 11 b am Verschlussgrundkörper 4 durch eine Hebelwirkung vom Verschlussgrundkörper 4 weg nach Aussen bewegt wird, so dass sich die Rastverbindung 11a, 11b löst und die Verschlussklappe 6 selbsttätig in ihre Abgabeposition bewegt wird.

[0238] Zur genauen Definition der Produktabgabeposition ist in der halbschalenförmigen Vertiefung 22 ein Anschlag 26 angeordnet, gegen den der Dom 24 der Verschlussklappe bei einer Schwenkbewegung des Doms 24 stößt und somit den Öffnungswinkel der Verschlussklappe 6 begrenzt.

[0239] Um ein sicheres und vollständiges Öffnen der Verschlussklappe 6 zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, den Anschlag 26 in derart anzuordnen, dass beim Anschlag der Verschlussklappe 6 der Schlauch 7 noch nicht vollständig in seine ungespannte Ursprungslage überführt ist. Wie in Figur 2 gezeigt, bilden das erste Schlauchende 8 und das zweite Schlauchende 9 in der Produktabgabeposition einen Winkel kleiner als 180° aus.

[0240] Der Verschlussgrundkörper 4 weist unterhalb des in der Schlauchklappe 6 fixierten Schlauchendes 9 eine Ablauf 27 auf. Durch den Ablauf 27 kann eventuell noch aus dem Schlauchende 9 auslaufendes bzw. nachtropfendes Produkt aus dem Verschluss 1 abgeführt werden, so dass sichtbare Produktrückstände in der Verschlussklappenaufnahme 28 des Verschlussgrundkörpers 4 vermieden werden.

[0241] In dem der Platte 25 in der Verschlussstellung der Verschlussklappe 6 gegenüberliegenden Bereich des Verschlussgrundkörpers 4 ist ein Dichtelement 10 in derart angeordnet, dass es in der Verschlussstellung der Verschlussklappe 6 auf den Schlauch 7 einwirkt, so dass eine Querschnittsverengung des Schlauchs 7 bewirkt wird. Bevorzugt ist das Dichtelement 10 derart konfiguriert, dass der Schlauch 7 dichtig gegen einen unbeabsichtigten Austritt von Produkt abgequetscht ist. Zur Verbesserung der Abquetschung und zur Erhöhung der Dichtwirkung, kann ein Schlauchverengungsmittel 20 in der Platte 25 angeordnet sein.

[0242] Das Schlauchverengungsmittel 20 kann des weiteren die Funktion besitzen, den Produktfluss aus dem Verschluss zu regulieren, in dem es auch in der Produktabgabestellung der Verschlussklappe 6 einer Querschnittsverengung des Schlauches bewirkt und so die Durchflusscharakteristik des Produkts durch den Schlauch 7 beeinflusst. Insbesondere für die Abgabe von zwei voneinander unterschiedlichen Produkten, die sich in ihren Fließeigenschaften unterscheiden, kann eine entsprechende durch Schlauchverengungsmittel 20 bewirkte Einstellung bevorzugter Durchflusscharakteristiken von Vorteil sein. Dies trifft insbesondere für die Einstellung eines definierten Dosiervhältnisses zu.

[0243] Wie aus den Figuren 1-2 und 3-4 ersichtlich, kann der erfindungsgemäße Verschluss 1 sowohl für die Abgabe eines oder mehrerer, insbesondere von zwei, Produkten ausgeführt sein.

[0244] Figur 4 zeigt den erfindungsgemäßen Verschluss 1 auf einem Behälter 3 mit zwei Kammern 29, 30. Der Verschluss 1 ist form- und kraftschlüssig durch Prellen auf dem Behälter 3 flüssigkeitsdicht fixiert. Wie aus Figur 4 ersichtlich, ist der Verschluss 1 mit einer ersten Produktabgabeöffnung 7a, die mit der ersten Kammer 29 des Verschlusses 1 kommunizierend verbunden ist, sowie einer zweiten Produktabgabeöffnung 7b, die mit der zweiten Kammer 30 des Verschlusses 1 kommunizierend verbunden ist, versehen, so dass in der Produktabgabestellung des Behälters 3 Produkt aus den Kammern 29, 30 durch die Produktabgabeöffnungen 7a, 7b an die Umgebung abgegeben wird.

[0245] Der Kopf des Verschlusses 1 weist eine Schräge auf, die vom Stabilisierungselement 31 zu den Produktabgabeöffnungen 7a, 7b hin abfällt.

[0246] Am Verschluss 1 ist ein als Bügel ausgebildetes Stabilisierungselement 31 schwenkbar angeordnet, das aus einer ersten, am Verschluss 1 anliegenden Stellung, in eine zweite, ausgeklappte Stellung schwenkbar ist. In dieser

zweiten Stellung des Stabilisierungselements 31 ist der Verschluss 1 mit dem Behälter 3 auf einer im Wesentlichen horizontalen Flächen standstabil über Kopf positionierbar. In dieser Über-Kopf-Position des Behälters 3 bilden ein Teil des Verschlusses 1 und der ausgeklappte Bügel 31 die Standfläche des Verschlusses 1.

[0247] Das Stabilisierungselement 31 ist in dem Scharnier 12 drehbar angeordnet. Das Stabilisierungselement 31 weist an den Enden des Bügels jeweils aufeinander zu gerichtete kreisrunde Öffnungen auf, die fluchtend mit der Scharnierachse positionierbar sind. Die Scharnierlager sind als kreisrunde Öffnungen ausgebildet, wobei der Innendurchmesser der Lager und der Bügelöffnungen in etwa gleich sind. Das Stabilisierungselement 31 ist in den Scharnierlagern durch jeweils einen Zapfen, der durch die Öffnungen des Scharnierlagers und des Bügels 31 durchführbar ist, gesichert. Das Stabilisierungselement 31 kann mit einem Federmechanismus ausgerüstet sein, der das Stabilisierungselement 31 beim Lösen aus der Verschlussposition selbsttätig in die Über-Kopf-Position bewegt.

[0248] Natürlich ist die Erfindung nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt. Weitere Ausgestaltungen sind möglich, ohne den in den Ansprüchen definierten Bereich zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verschluss für einen mit wenigstens einem fließ- oder schüttfähigem Produkt (2) befüllten Behälter (3) umfassend :

- a. Einen Verschlussgrundkörper (4); und
- b. Befestigungsmittel (5) zur Fixierung des Verschlussgrundkörpers (4) auf dem Behälter (3) in derart, dass der Verschluss (1) gegenüber dem Behälter (3) dicht ist; und
- c. Eine Verschlussklappe (6) die aus einer ersten Verschlussstellung, in der die Abgabe von Produkt (2) aus dem Verschluss (1) verhindert ist, in eine zweite Produktabgabestellung, in der eine Abgabe von Produkt (2) aus dem Verschluss (1) ermöglicht ist, bewegbar ist; und
- d. Wenigstens einen elastischen, produktführenden Schlauch (7) der mit dem produktbefüllten Behälter kommunizierend in derart verbunden ist, dass Produkt aus dem Behälter in die Umgebung abgegeben werden kann wobei,

- i. Der elastische, produktführende Schlauch (7) ein erstes Ende (8) aufweist, das am Verschluss (1) fixiert ist und ein Zweites Ende (9) aufweist, das gegenüber dem Verschluss (1) beweglich ist; und
- ii. Der Verschluss (1) wenigstens ein Dichtelement (10) umfasst, das in der Verschlussstellung der Verschlussklappe (6) in derart auf den Schlauch (7) einwirkt, dass eine Abgabe von Produkt (2) aus dem Schlauch (7) verhindert ist; und

- e. ein Rastelement (11), das die Verschlussklappe (6) in seiner Verschlussstellung fixiert, und **dadurch gekennzeichnet, dass**
- f. das freie Ende (9) des elastischen, produktführenden Schlauches (7) an der Verschlussklappe (6) anliegt; und
- g. der elastische Schlauch (7) in der Verschlussstellung der Verschlussklappe (6) eine durch die Verformung des Schlauches (7) bewirkte Kraft der Verschlussklappe (6) entgegenbringt, die hinsichtlich Richtung und Betrag derart dimensioniert ist, dass beim Lösen der Verschlussklappe (6) aus dem Rastelement (11), die Verschlussklappe (6) aus der Verschlussstellung in die Produktabgabestellung bewegt wird.

2. Verschluss nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschlussklappe (6) anlenkbar am Verschluss (1) angeordnet ist.

3. Verschluss nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschlussklappe (6) einstückig mit dem Verschluss (1) ausgebildet ist.

4. Verschluss nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschlussklappe (6) über ein Scharnier (12) mit dem Verschluss (1) verbunden ist.

5. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschlussklappe (6) Mittel zur Fixierung des Schlauches (7) an der Verschlussklappe (6) umfasst.

6. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschlussklappe (6) Mittel zur Verengung des Schlauchquerschnitts umfasst.

7. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** am Verschluss (1) eine Öff-

nungshilfe (13) zum Lösen der Rastverbindung zwischen Verschlussklappe (6) und Verschluss (1) ausgebildet ist.

8. Verschluss nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Fingermulde unterhalb des Rastelements (11) ausgeformt ist.

9. Verschluss nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verschluss (1) eine unterhalb des Rastelements (11) angeordnete Druckzone (13) aufweist, die beim Aufbringen einer vordefinierten Druckkraft, ein Lösen der Rastverbindung zwischen Verschlussklappe (6) und Verschluss (1) bewirkt.

10. Verschluss nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckzone (13) zumindest abschnittsweise von einem Schlitz (14) begrenzt ist.

11. Verschluss nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlitz (14) im Wesentlichen U-förmig, auf das Rastelement (11) konkav zugewandt, ausgebildet ist.

12. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, für einen Mehrkammerbehälter **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verschluss (1) für jede Produkt (2a,2b) beinhaltende Kammer (29,30) jeweils einen separaten Schlauch (7a, 7b) vorsieht, der mit der jeweiligen Kammer (29,30) des Behälters (3) kommunizierend verbunden ist.

13. Verschluss nach Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schläuche (7a,7b) an einer gemeinsamen Verschlussklappe (6) anliegen.

14. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlauch (7) in der Verschlussstellung der Verschlussklappe (6) oberhalb des am Verschluss (1) fixierten Schlauchendes (8) abgeknickt ist.

15. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Längsachse des Schlauches (7) in der Produktabgabestellung der Verschlussklappe (6) und der Längsachse des Schlauches (7) im ungespannten Zustand des Schlauches ein Winkel α größer als 5° ausgebildet ist.

16. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlauch (7) aus einem im Wesentlichen elastischen Kunststoffmaterial gefertigt ist.

17. Verschluss nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlauch (7) aus einem Silikon gefertigt ist.

18. Verpackung umfassend

- a. einen Behälter (3) zur Aufnahme eines Produktes
- b. einen Verschluss (1), der auf der Abgabeöffnung des Behälters angeordnet ist,

dadurch gekennzeichnet, dass der Verschluss nach einem der Merkmale 1-17 ausgebildet ist.

19. Verpackung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Behälter (3) ein Mehrkammerbehälter, insbesondere ein Zweikammerbehälter ist.

20. Verpackung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kammern (29,30) voneinander unterschiedliche Zubereitungen beinhalten.

21. Verpackung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen voneinander verschiedenen Viskositäten aufweisen.

22. verpackung nach einem der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitung bzw. Zubereitungen eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Polymere, Gerüststoffe, Tenside, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Konservierungsmittel, Desintegrationshilfsmittel, Antiredepositionsmittel, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Glaskorrosionsinhibitoren oder Korrosionsinhibitoren enthalten.

23. Verpackung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produkt eine Tensidkonzentration von min-

destens 2 Gew.-% aufweist.

Claims

1. A closure for a container (3) filled with at least one flowable or pourable product (2), said container comprising:
 - a. a closure base member (4); and
 - b. fastening means (5) for fixing the closure base member (4) on the container (3) in such a manner that the closure (1) is leakproof relative to the container (3); and
 - c. a closure flap (6) which may be moved from a first closure position, in which release of product (2) from the closure (1) is prevented, into a second product release position, in which release of product (2) from the closure (1) is enabled; and
 - d. at least one resilient, product-conveying tube (7) which is connected in communicating manner with the container filled with product in such a manner that the product may be released from the closure into the surrounding environment,
 - i. the resilient, product-conveying tube (7) comprising a first end (8) which is fixed to the closure (1) and a second end (9) which is mobile relative to the closure (1); and
 - ii. the closure (1) comprising at least one sealing element (10) which, in the closure position of the closure flap (6), acts on the tube (7) in such a manner that release of product (2) from the tube (7) is prevented; and
 - e. a latch element (11) which fixes the closure flap (6) in its closure position, and
 - characterised in that**
 - f. the free end (9) of the resilient, product-conveying tube (7) rests against the closure flap (6); and,
 - g. in the closure position of the closure flap (6), the resilient tube (7) applies a counterforce, brought about by deformation of the tube (7), against the closure flap (6), which force is dimensioned with regard to direction and magnitude such that, when the closure flap (6) is undone from the latch element (11), the closure flap (6) is moved from the closure position into the product release position.
2. A closure according to claim 1, **characterised in that** the closure flap (6) is arranged in articulated manner on the closure (1).
3. A closure according to claim 2, **characterised in that** the closure flap (6) is of single-part construction with the closure (1).
4. A closure according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the closure flap (6) is connected to the closure (1) via a hinge (12).
5. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the closure flap (6) comprises means for fixing the tube (7) to the closure flap (6).
6. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the closure flap (6) comprises means (20) for constricting the tube cross-section.
7. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that** an opening aid (13) is provided on the closure (1) for undoing the latching connection between the closure flap (6) and closure (1).
8. A closure according to claim 7, **characterised in that** a finger recess is formed below the latch element (11).
9. A closure according to claim 7, **characterised in that** the closure (1) comprises a pressure zone (13) arranged below the latch element (11), which pressure zone, on application of a predefined pressure, undoes the latching connection between the closure flap (6) and closure (1).
10. A closure according to claim 9, **characterised in that** the pressure zone (13) is defined at least in part by a slot (14).
11. A closure according to claim 10, **characterised in that** the slot (14) is of substantially U-shaped construction, with the concavity facing towards the latch element (11).

12. A closure according to any one of the preceding claims for a multichamber container, **characterised in that** the closure (1) in each case provides a separate tube (7a, 7b) for each chamber (29, 30) containing product (2a, 2b), which tube is connected in communicating manner with the respective chamber (29, 30) of the container (3).

13. A closure according to claim 12, **characterised in that** the tubes (7a, 7b) rest against a common closure flap (6).

14. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that**, in the closure position of the closure flap (6), the tube (7) is folded over above the tube end (8) which is fixed to the closure (1).

15. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that**, in the untensioned state of the tube, an angle α greater than 5° is formed between the longitudinal axis of the tube (7) in the product release position of the closure flap (6) and the longitudinal axis of the tube (7).

16. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the tube (7) is manufactured from a substantially resilient plastics material.

17. A closure according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the tube (7) is manufactured from a silicone.

18. A package comprising

- a. a container (3) for accommodating a product
- b. a closure (1) which is arranged on the release orifice of the container,

characterised in that the closure is constructed according to one of features 1-17.

19. A package according to claim 18, **characterised in that** the container (3) is a multichamber container, in particular a two-chamber container.

20. A package according to claim 19, **characterised in that** the chambers (29, 30) contain preparations which differ from one another.

21. A package according to claim 20, **characterised in that** the preparations exhibit viscosities which differ from one another.

22. A package according to any one of claims 18 to 21, **characterised in that** the preparation or preparations contain one or more substances from the group of bleaching agents, bleach activators, polymers, builders, surfactants, enzymes, electrolytes, pH adjusting agents, scents, perfume carriers, dyes, hydrotropes, foam inhibitors, preservatives, disintegration auxiliaries, antiredeposition agents, antimicrobial active ingredients, germicides, fungicides, antioxidants, glass corrosion inhibitors or corrosion inhibitors.

23. A package according to claim 22, **characterised in that** the product has a surfactant concentration of at least 2 wt. %.

Revendications

1. Fermeture pour un récipient (3) rempli d'au moins un produit (2) pouvant couler ou être versé comprenant

- a. un corps de base de fermeture (4) ; et
- b. des moyens de fixation (5) pour la fixation du corps de base de fermeture (4) sur le récipient (3), de telle sorte que la fermeture (1) est étanche par rapport au récipient (3) ; et
- c. un clapet de fermeture (6), qui peut être déplacé d'une première position de fermeture, dans laquelle la délivrance de produit (2) de la fermeture (1) est empêchée, dans une seconde position de délivrance de produit, dans laquelle une délivrance de produit (2) provenant de la fermeture (1) est rendue possible ; et
- d. au moins un flexible (7) élastique, véhiculant du produit, qui est relié par communication au récipient rempli de produit, de telle sorte que du produit provenant du récipient peut être délivré dans l'environnement,

i. Le flexible (7) élastique, véhiculant du produit, présentant une première extrémité (8), qui est fixée sur la

fermeture (1) et présente une seconde extrémité (9), qui est mobile par rapport à la fermeture (1) ; et
 ii. La fermeture (1) comprenant au moins un élément d'étanchéité (10), qui, lorsque le clapet de fermeture (6) est dans la position de fermeture, agit sur le flexible (7), de telle sorte qu'une délivrance de produit (2) du flexible (7) est empêchée ; et

e. un élément d'encliquetage (11), qui fixe le clapet de fermeture (6) dans sa position de fermeture, et
caractérisée en ce que

f. l'extrémité (9) libre du flexible (7) élastique, véhiculant du produit, s'applique sur le clapet de fermeture (6) ; et
 g. le flexible (7) élastique oppose, lorsque le clapet de fermeture (6) est dans la position de fermeture, une force du clapet de fermeture (6), qui est obtenue par la déformation du flexible (7), et est dimensionnée en ce qui concerne la direction et la valeur, de telle sorte que, lorsque le clapet de fermeture (6) est détaché de l'élément d'encliquetage (11), le clapet de fermeture (6) est déplacé de la position de fermeture dans la position de délivrance de produit.

2. Fermeture selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le clapet de fermeture (6) est disposé de façon articulée sur la fermeture (1).
3. Fermeture selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le clapet de fermeture (6) est conçu d'une seule pièce avec la fermeture (1).
4. Fermeture selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le clapet de fermeture (6) est relié par une charnière (12) à la fermeture (1).
5. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le clapet de fermeture (6) comprend des moyens pour la fixation du flexible (7) sur le clapet de fermeture (6).
6. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le clapet de fermeture (6) comprend des moyens (20) pour le rétrécissement de la section de flexible.
7. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'une** aide à l'ouverture (13) est réalisée sur la fermeture (1) pour le détachement de la liaison à encliquetage entre le clapet de fermeture (6) et la fermeture (1).
8. Fermeture selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'une** cavité de doigt est formée au-dessous de l'élément d'encliquetage (11).
9. Fermeture selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la fermeture (1) présente une zone de pression (13) disposée au-dessous de l'élément d'encliquetage (11), laquelle zone entraîne, lors de l'application d'une force de pression prédéfinie, un détachement de la liaison à encliquetage entre le clapet de fermeture (6) et la fermeture (1).
10. Fermeture selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** la zone de pression (13) est délimitée au moins par endroits par une fente (14).
11. Fermeture selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** la fente (14) est conçue sensiblement en forme de U, tournée de façon concave vers l'élément d'encliquetage (11).
12. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, pour un récipient multichambres, **caractérisée en ce que** la fermeture (1) pour chaque chambre (29, 30) contenant du produit (2a, 2b) prévoit à chaque fois un flexible (7a, 7b) séparé, qui est relié en communiquant avec la chambre (29, 30) respective du récipient (3).
13. Fermeture selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** les flexibles (7a, 7b) s'appliquent sur un clapet de fermeture (6) commun.
14. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le flexible (7) est coudé, dans la position de fermeture du clapet de fermeture (6), au-dessus de l'extrémité de flexible (8) fixée sur la fermeture (1) lorsque le clapet de fermeture (6) est dans la position de fermeture.
15. Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'un** angle α est conçu supérieur à

5° entre l'axe longitudinal du flexible (7) dans la position de délivrance de produit du clapet de fermeture (6) et l'axe longitudinal du flexible (7) dans l'état non détendu du flexible.

- 5 **16.** Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le flexible (7) est fabriqué à base d'un matériau plastique sensiblement élastique.
- 17.** Fermeture selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le flexible (7) est fabriqué à base d'un silicone.
- 10 **18.** Emballage comprenant
- a. un récipient (3) pour le logement d'un produit
- b. une fermeture (1), qui est disposée sur l'ouverture de délivrance du récipient,
- 15 **caractérisé en ce que** la fermeture est conçue selon l'une des caractéristiques 1-17.
- 19.** Emballage selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** le récipient (3) est un récipient multichambres, en particulier un récipient à deux chambres.
- 20 **20.** Emballage selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** les chambres (29, 30) contiennent des préparations différentes les unes des autres.
- 21.** Emballage selon la revendication 20, **caractérisé en ce que** les préparations présentent des viscosités différentes les unes des autres.
- 25 **22.** Emballage selon l'une des revendications 18 à 21, **caractérisé en ce que** la préparation ou les préparations contiennent une ou plusieurs substances choisies dans le groupe des agents de blanchiment, activateurs de blanchiment, polymères, adjuvants de lavage, agents tensio-actifs, enzymes, électrolytes, agents de réglage de pH, matières odoriférantes, supports de parfum, colorants, hydrotropes, inhibiteurs de mousse, agents de conservation,
- 30 agents auxiliaires de désintégration, agents anti-redéposition, agents actifs antimicrobiens, germicides, fongicides, antioxydants, inhibiteurs de corrosion de verre ou inhibiteurs de corrosion.
- 23.** Emballage selon la revendication 22, **caractérisé en ce que** le produit présente une concentration d'agent tension-
- 35 actif d'au moins 2 % en poids.

40

45

50

55

Fig. 1

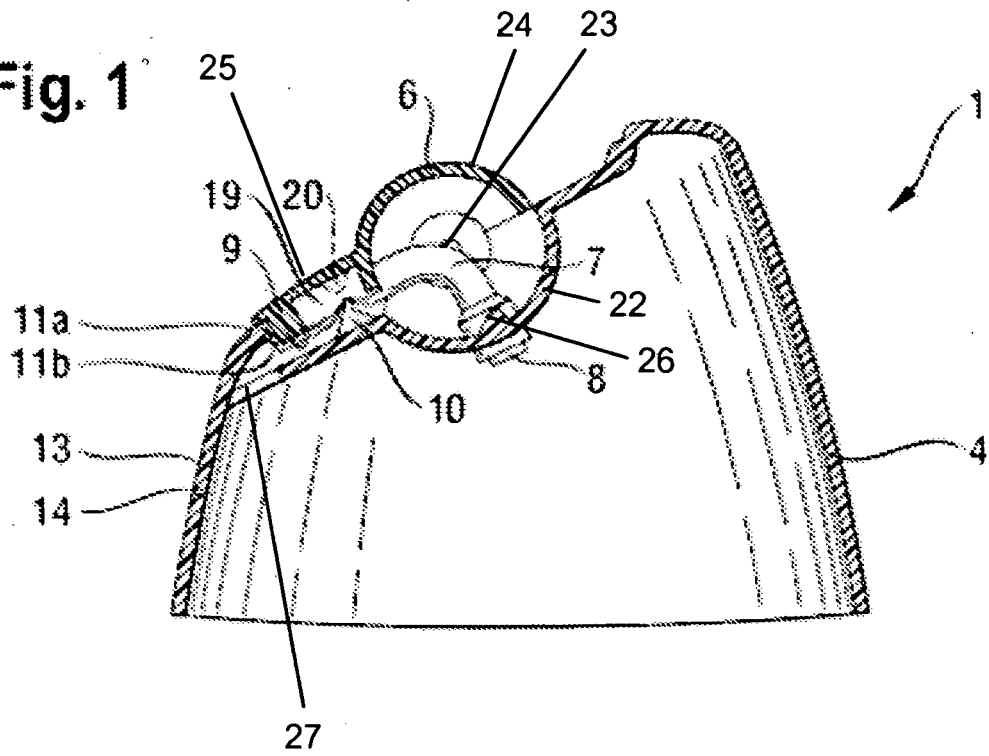
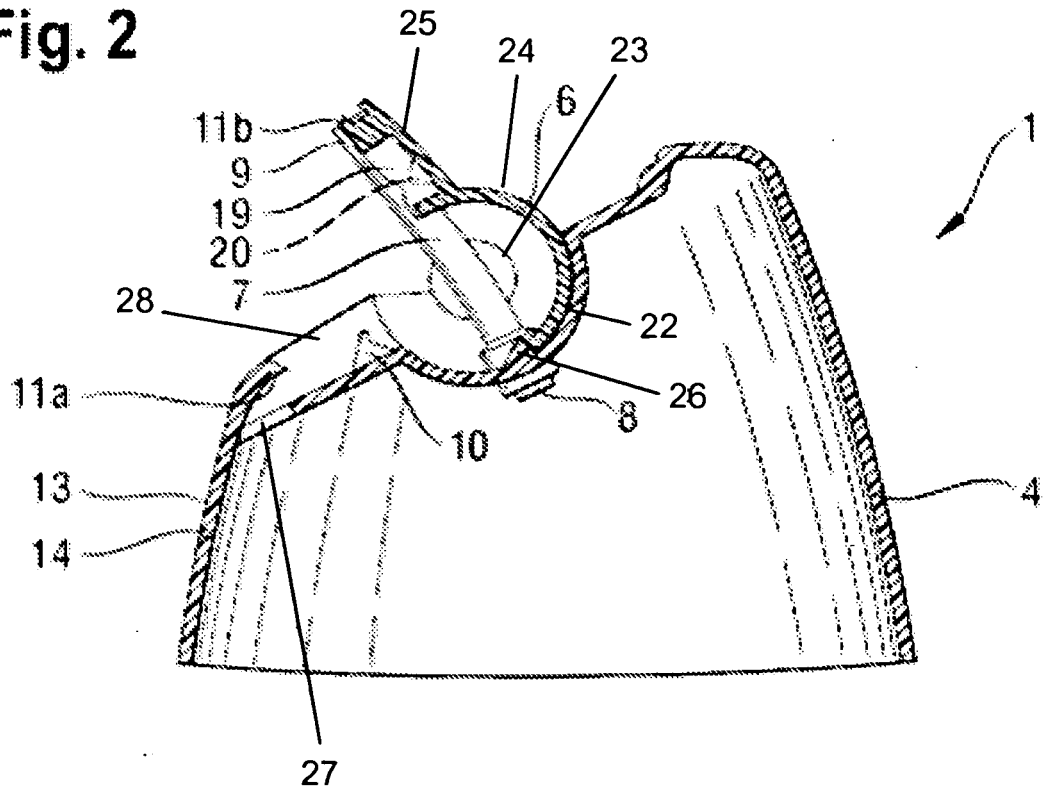


Fig. 2



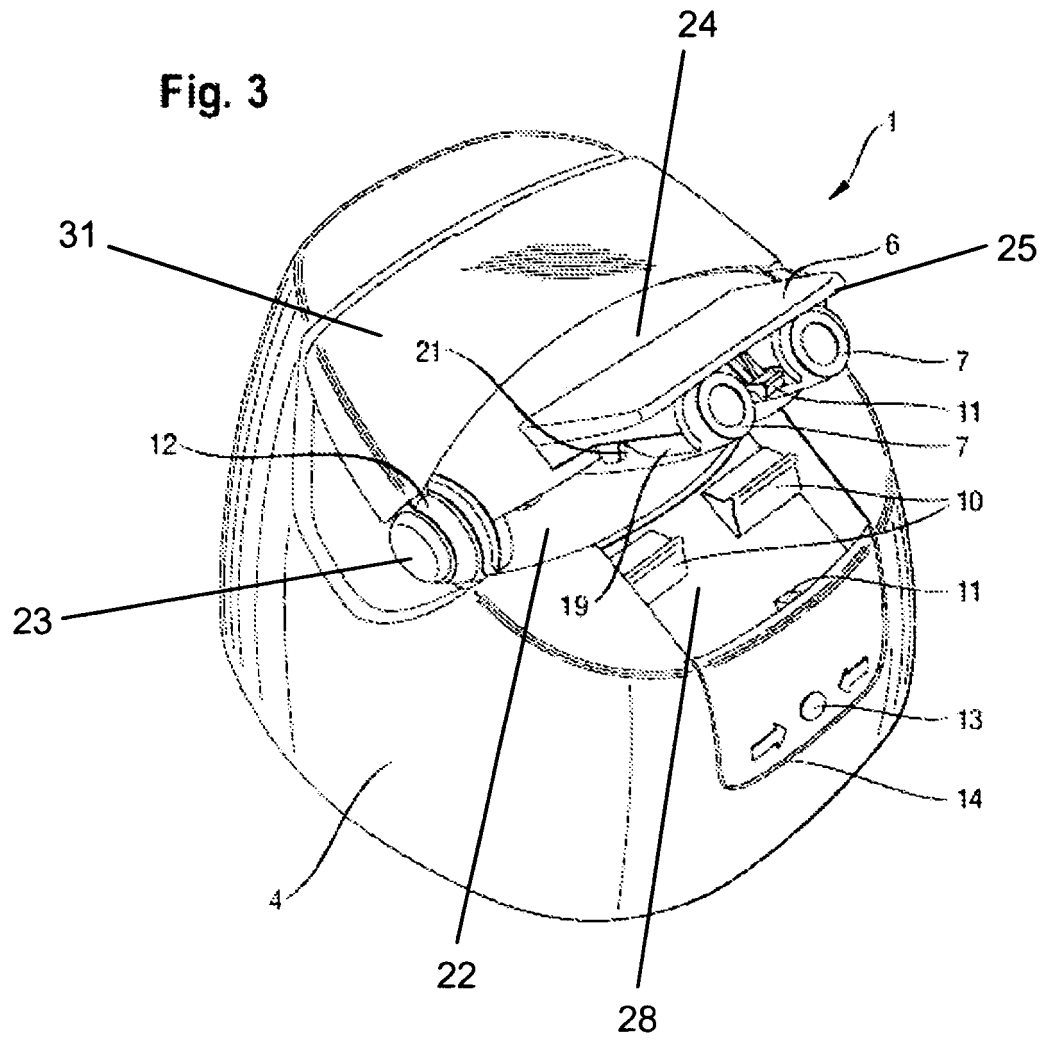


Fig. 4

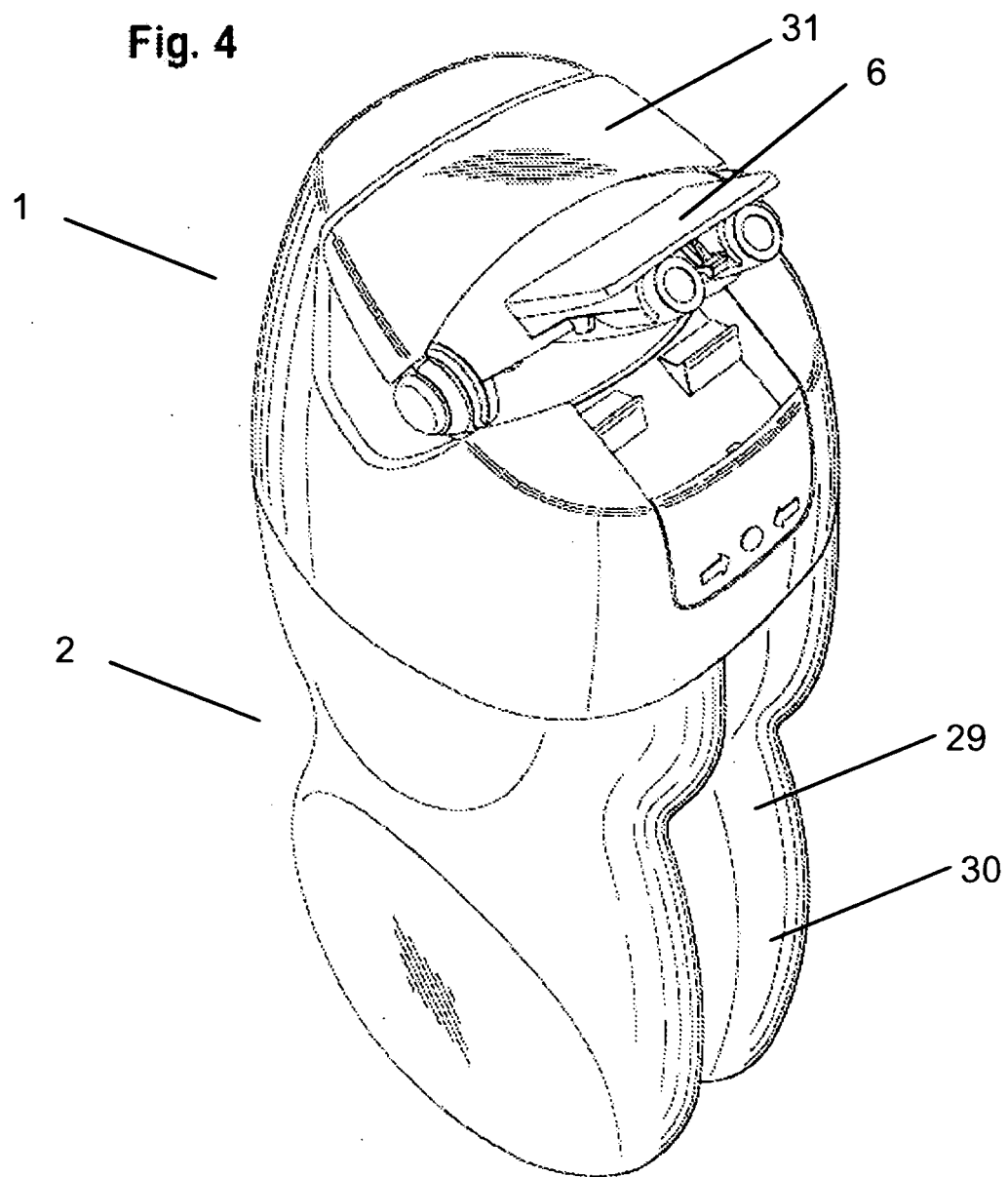


Fig. 5

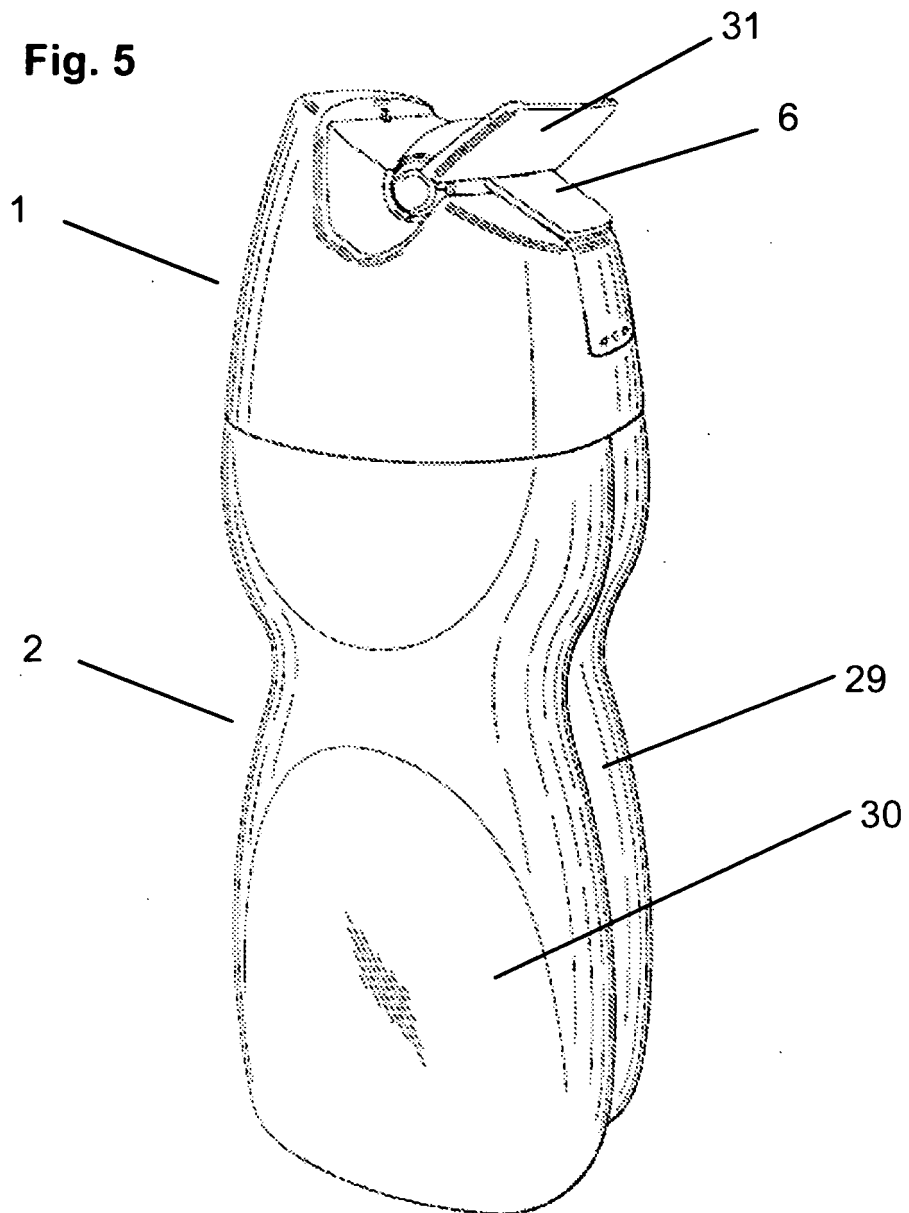
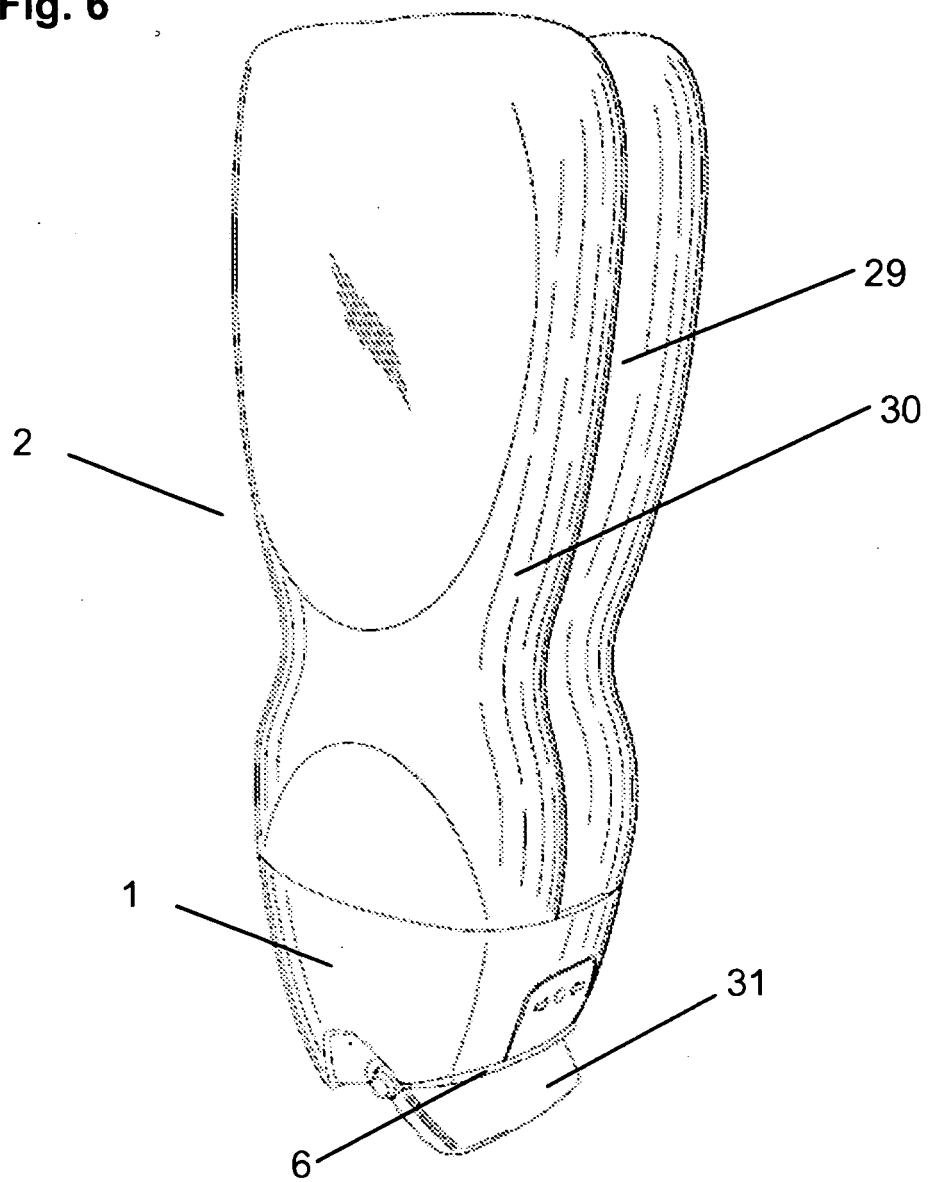


Fig. 6



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1427647 B1 [0004] [0005]
- DE 19811387 A [0054]
- WO 9947634 A [0054]
- DE 19811386 A [0054]
- WO 9947635 A [0054]
- DE 19859774 A [0054]
- WO 0039270 A [0054]
- DE 10062045 A [0054]
- WO 0248308 A [0054]
- DE 10060096 A [0054]
- WO 0244314 A [0054]
- DE 19859799 A [0054]
- WO 0039268 A [0054]
- DE 19859808 A [0054]
- WO 0039267 A [0054]
- DE 19859778 A [0054]
- WO 0039269 A [0054]
- DE 19936727 A [0054]
- WO 0110996 A [0054]
- DE 19945506 A [0054]
- WO 0121753 A [0054]
- DE 19945503 A [0054]
- WO 0121755 A [0054]
- DE 19945505 A [0054]
- WO 0121754 A [0054]
- DE 10137047 A [0054]
- DE 10215602 A1 [0054]
- DE 10149719 A1 [0054]
- WO 9718287 A [0100]