

(19)



(11)

EP 2 814 932 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.2019 Patentblatt 2019/01

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) C11D 17/04 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12781091.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/071716

(22) Anmeldetag: **02.11.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/120550 (22.08.2013 Gazette 2013/34)

(54) **SULFOPOLYMER-HALTIGES FLÜSSIGES REINIGUNGSMITTEL MIT GERINGEM WASSERGEHALT**

SULFOPOLYMER-CONTAINING LIQUID CLEANING AGENT WITH LOW WATER CONTENT
 PRODUIT DE NETTOYAGE LIQUIDE CONTENANT UN POLYMÈRE SULFONIQUE ET PRÉSENTANT UNE FAIBLE TENEUR EN EAU

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

(72) Erfinder:
 • **BENDA, Konstantin**
40217 Düsseldorf (DE)
 • **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
 • **MUßMANN, Nina**
47877 Willich (DE)
 • **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)

(30) Priorität: **14.02.2012 DE 102012202176**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.12.2014 Patentblatt 2014/52

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 399 979 WO-A1-2004/085599
WO-A1-2006/106332 WO-A2-03/006593
GB-A- 2 355 269

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

EP 2 814 932 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol, wie hierin definiert, ein Verfahren zu seiner Herstellung und ein Anwendungsverfahren für maschinelle Geschirrspülmittel.

[0002] Die Verbraucher haben sich an bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Geschirrspülmitteln gewöhnt und nutzen diese Produkte vor allem in Form von Tabletten. Auf der anderen Seite setzen sich flüssige Angebotsformen in Form von Multifunktionsgelen mehr und mehr am Markt durch. Vor allem die schnelle Löslichkeit und die damit verbundene schnelle Verfügbarkeit der aktiven Inhaltsstoffe bietet Vorteile insbesondere in zeitverkürzten Spülprogrammen. Aus Sicht der Verbraucher ist es wünschenswert, die Vorteile beider Angebotsformen zu kombinieren und ein vorportioniertes Flüssigprodukt anzubieten.

[0003] Um ein flüssiges Geschirrspülmittel in eine vorportionierte Angebotsform zu bringen, ist die Verwendung von kaltwasserlöslichen Folien in der Form von Beuteln üblich. Der-Formelentwicklung sind damit jedoch Grenzen gesetzt, da nur eine begrenzte Menge Wasser in das Produkt eingearbeitet werden kann. Eine Überschreitung der tolerierbaren Wassermenge führt zu einem vorzeitigen Auflösen der umhüllenden wasserlöslichen Folie.

[0004] EP 2 399 979 A1 offenbart beispielsweise ein Produkt in Einzeldosierungsform, das eine nichtwässrige Zusammensetzung enthält, umfassend ein kationisches Polymer und eine Fettsäure oder ein Salz, die in stabilen und sich schnell auflösenden Kapseln eingeschlossen ist. Ein sogenanntes "3 in 1"-Produkt offenbart WO 03/006593 A2. Das nichtwässrige, maschinelle Geschirrspülmittel enthält eine Zusammensetzung aus a) 1-60 Gew.-% nichtwässrigen Lösungsmitteln, b) 0,1-70 Gew.-% Copolymeren aus (i) ungesättigten Carbonsäuren, ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und iv) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren und c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionischen Tensiden.

[0005] Insbesondere das Einarbeiten von Polymeren, die essentiell für die gute Leistung eines Multifunktionsproduktes sind, bereitet bei Formulierungen, die nur geringe Mengen Wasser aufweisen dürfen, erhebliche Schwierigkeiten.

[0006] Überraschenderweise wurde nun jedoch gefunden, dass die Einarbeitung von Sulfopolymeren in eine Reinigungsmittelformulierung auch noch bei geringer Wassermenge, insbesondere bei einer Begrenzung der Wassermenge auf maximal 25 Gew.-% möglich ist, wenn eine Mischung aus 1-10 Gew.-% Glycerin und 15-35 Gew.-% 1,2-Propylenglykol, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol 25 bis 45 Gew.-% beträgt, in der Zusammensetzung eingesetzt wird.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein flüssiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend mindestens ein Sulfopolymer, welches bei der Herstellung des Mittels in fester Form eingesetzt wurde, sowie mindestens einen mehrwertigen Alkohol, wobei eine Mischung aus 1-10 Gew.-% Glycerin und 15-35 Gew.-% 1,2-Propylenglykol eingesetzt wird und die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol 25 bis 45 Gew.-% beträgt, und maximal 25 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels;

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein Geschirrspülmittel, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspülmittel.

[0009] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel zum Einsatz kommt.

[0010] Die Menge an in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzten mehrwertigem Alkohol oder mehrwertigen Alkoholen liegt vorzugsweise bei mindestens 20 Gew.-%, insbesondere bei mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 28 Gew.-%, vor allem bei mindestens 30 Gew.-%. Bevorzugte Mengebereiche sind hierbei 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 45 Gew.-%, vor allem 28 bis 40 Gew.-%.

[0011] Die mehrwertigen Alkohole sind vorzugsweise ausgewählt aus Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Mischungen daraus.

[0012] Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus mindestens zwei mehrwertigen Alkoholen eingesetzt.

[0013] Ein erfindungsgemäß eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das 1,2-Propylenglykol. 1,2-Propylenglykol wird in erfindungsgemäßen "Mitteln in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, eingesetzt.

[0014] Ein weiterer erfindungsgemäß eingesetzter mehrwertiger Alkohol ist das Glycerin. Glycerin wird in erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt.

[0015] Erfindungsgemäß wird als ein mehrwertiger Alkohol in dem Reinigungsmittel eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol eingesetzt. Das Glycerin wird hierbei in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 3 bis 7 Gew.-%, eingesetzt. Das 1,2-Propylenglykol wird hierbei in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt, wobei die Gesamtmenge an Glycerin und 1,2-Propylenglykol 25 bis 45 Gew.-%, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, vor allem 28,5 bis 32,0 Gew.-%, beträgt.

[0016] Bei dem flüssigen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine wasserhaltige Zusammensetzung. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt bei maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb

EP 2 814 932 B1

20 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, vor allem 18 bis 19,8 Gew.-%.

[0017] Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%.

[0018] Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

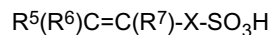
[0019] Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

[0020] Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0021] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

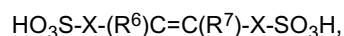
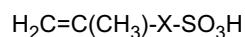
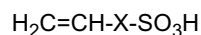
[0022] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0023] 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 -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH_2)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH_2)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH_3)₂-, -C(O)-NH-C(CH_3)₂- CH_2 - und -C(O)-NH-CH(CH_3)- CH_2 -.

[0024] 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 , - $CH_2CH_2CH_3$ und - $CH(CH_3)_2$ 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-, -C(O)-NH-C(CH_3)₂- CH_2 - und -C(O)-NH-CH(CH_3)- CH_2 -.

[0025] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0026] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0027] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0028] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die

Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol⁻¹ aufweisen.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0030] Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0031] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴ eingesetzt, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R⁴ für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0032] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂- α -Olefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrymid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

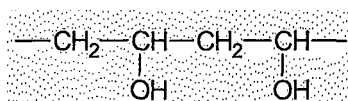
[0033] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymere beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0034] Das erfindungsgemäße flüssige und wasserhaltige Reinigungsmittel enthält Wasser bis maximal 20 Gew.-% in Kombination mit Sulfopolymer, welches bei der Herstellung des Mittels in fester Form eingesetzt wurde. Es wurde festgestellt, dass die homogene und stabile Einarbeitung von festem Sulfopolymer dann gelingt, wenn eine Mischung aus 1-10 Gew.-% Glycerin und 15-35 Gew.-% 1,2-Propylenglykol eingesetzt wird.

[0035] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist vorzugsweise in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten. Die wasserlösliche Verpackung erlaubt eine Portionierung des Reinigungsmittels. Die Menge an Reinigungsmittel in der Portionspackung beträgt vorzugsweise 5 bis 50 g, besonders bevorzugt 10 bis 30 g, vor allem 15 bis 25 g.

[0036] Die wasserlösliche Verpackung umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

[0037] "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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

wohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

[0049] Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

[0050] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, 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 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0051] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die " C_{2-26} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-10} Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0052] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten)-Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $=CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0053] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0054] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt 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.

[0055] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0056] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

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

[0057] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0058] Bevorzugte flüssige Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens

ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, enthält, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Reinigungsmittels vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

[0059] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%. Zu diesen Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, Phosphonate, MGDA, GLDA, EDDS, organische Cobuilder und Silikate.

[0060] Bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 28 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

[0061] Bevorzugt ist weiterhin der Einsatz von Phosphat. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0062] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man

[0063] Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0064] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natrium-Kaliumtripolyphosphate.

[0065] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als reinigungsaktive Substanzen in den Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

[0066] In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei.

[0067] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0068] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0069] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0070] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Phosphate, Carbonate und Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

[0071] In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Phosphat und Citrat oder eine Mischung aus GLDA und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Phosphat oder GLDA vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-%, beträgt.

[0072] Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500

bis 70000 g/mol.

[0073] 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.

[0074] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0075] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan-und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

[0076] Bevorzugt wird, insbesondere in phosphatreduzierten und phosphatfreien Mitteln, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus MGDA, GLDA und EDDS eingesetzt.

[0077] MGDA (Methylglycindiessigsäure), GLDA (Glutaminsäure-N,N-diessigsäure) und EDDS (Ethylendiamin-N,N'-dibbernsteinsäure) werden in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt.

[0078] Erfindungsgemäße Mittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0079] In bevorzugten erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind Silikat-frei.

[0080] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0, 1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0081] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in *Gesamt mengen* 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.

[0082] 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.

[0083] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylaseh sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. orizae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0084] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

[0085] 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.

[0086] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidäsen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose-oder Mangan-Peroxdasen, Dioxy-

genasen oder Laccasen (Phenöloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0087] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Vorliegenden Erfindung dar.

[0088] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/öder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0089] 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 öder In Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0090] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0091] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

[0092] Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0093] Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen und amphöteren Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weiteren Lösungsmitteln, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0094] Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0095] Als Glaskorrosionsinhibitoren werden vorzugsweise Zinksalze eingesetzt. Glaskorrosionsinhibitoren sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Beispiele

[0096] Es wurden 3 flüssige Reinigungsmittel mit Wassergehalten unter 20 Gew.-% hergestellt (E1 sowie V1 und V2), wobei Wasser bzw. eine wässrige Phosphat-Lösung vorgelegt und das Sulfopolymer jeweils in fester Form in die flüssige Mischung gegeben wurde.

Tabelle 1: Mengenangaben in Gew.-%

Zusammensetzung	E1	V1	V2
Kalium-/ NatriumTripolyphosphat	21	21	21
Natriurricitrat-Dihydrat	5	5	5

EP 2 814 932 B1

(fortgesetzt)

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

[0097] Nur das erfindungsgemäße Mittel E1 ließ sich ohne Schwierigkeiten und stabil herstellen, während bei V1 und V2 bereits die Einarbeitung des festen Sulfopolymers misslang.

Patentansprüche

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

i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere,
 iii) optional nichtionische, insbesondere hydrophobe, Monomere
 eingesetzt wird, wobei die Gesamtmenge an Sulfopolymer vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis
 14 Gew.-%, vor allem 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

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

Claims

- 25
1. A liquid cleaning agent in a water-soluble packaging, containing at least one sulfopolymer, which was used in solid form when the agent was produced, and at least one polyvalent alcohol, wherein a mixture of 1-10 wt.% glycerol and 15-35 wt.% 1,2-propylene glycol is used and the total amount of glycerol and 1,2-propylene glycol is 25 to 45 wt.%, and a maximum of 25 wt.% water, based on the total weight of the agent.
- 30
2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** it contains 20 to 50 wt.%, in particular 25 to 45 wt.%, most particularly 28 to 40 wt.%, polyvalent alcohols, in particular selected from glycerol, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol and mixtures thereof.
- 35
3. The cleaning agent according to claim 1 or 2, **characterized in that** it contains 1,2-propylene glycol in an amount of 20 to 30 wt.% as the polyvalent alcohol.
- 40
4. The cleaning agent according to claim 1 or 2, **characterized in that** the glycerol is used in an amount of 1 to 10 wt.%, preferably 3 to 7 wt.%, and the 1,2-propylene glycol is used in an amount of 15 to 35 wt.%, preferably 20 to 30 wt.%, based in each case on the total amount of the cleaning agent, the total amount of glycerol and 1,2-propylene glycol being 28 to 40 wt.%, in particular 28.5 to 32.0 wt.%.
- 45
5. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the composition contains a maximum of 20 wt.%, in particular 15 to 20 wt.%, and preferably 18 to 19.8 wt.%, water.
6. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the water-soluble packaging is a polyvinyl alcohol-containing film.
- 50
7. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** a polymer comprising
- i) carboxylic acid group-containing monomers,
 ii) sulfonic acid group-containing monomers,
 iii) optionally non-ionic, in particular hydrophobic, monomers
 is used as the sulfopolymer, the total amount of sulfopolymer preferably being 1 to 15 wt.%, in particular 4 to 14 wt.%, most particularly 6 to 12 wt.%.
- 55
8. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains at least one hydroxy mixed ether, the total amount of hydroxy mixed ether being preferably 0.5 to 10 wt.%, in particular 1.0 to 8.0 wt.%, particularly preferably 2.0 to 6.0 wt.%.

9. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it has a viscosity of more than 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, spindle 25, 30 rpm, 20 °C), in particular between 4000 and 7000 mPas, particularly preferably between 4500 and 6500 mPas, most particularly between 5000 and 6000 mPas.
- 5 10. A method for preparing a liquid cleaning agent in a water-soluble packaging according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** the sulfopolymer is used in solid form.
11. An automatic dishwashing method, **characterized in that** a cleaning agent according to one of claims 1 to 9 is used.

10
Revendications

1. Agent de nettoyage liquide dans un emballage soluble dans l'eau contenant au moins un polymère sulfoné, qui a été utilisé dans la production de l'agent sous forme solide, et au moins un alcool polyvalent, un mélange de 1 à 10 % en poids de glycérol et de 15 à 35 % en poids de 1,2-propylène-glycol étant utilisé, et la quantité totale de glycérol et de 1,2-propylène-glycol étant de 25 à 45 % en poids, et au maximum 25% en poids d'eau, sur la base du poids total de l'agent.
- 15 2. Agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient de 20 à 50 % en poids, en particulier de 25 à 45 % en poids, de préférence de 28 à 40 % en poids, d'alcools polyvalents, choisis notamment parmi le glycérol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propylène-glycol, le 1,3-propylène-glycol et des mélanges de ceux-ci.
- 20 3. Agent de nettoyage selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce qu'il** contient comme alcool polyvalent du 1,2-propylène-glycol dans une quantité de 20 à 30 % en poids.
- 25 4. Agent de nettoyage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le glycérol est présent dans une quantité de 1 à 10 % en poids, de préférence de 3 à 7 % en poids, et le 1,2-propylène-glycol est présent dans une quantité de 15 à 35 % en poids, de préférence de 20 à 30 % en poids, à chaque fois sur la base de la quantité totale de l'agent de nettoyage, la quantité totale de glycérol et de 1,2-propylène-glycol étant de 28 à 40 % en poids, en particulier de 28,5 à 32,0 % en poids.
- 30 5. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition ne contient pas plus de 20 % en poids, en particulier de 15 à 20 % en poids et de préférence de 18 à 19,8 % en poids d'eau.
- 35 6. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'emballage soluble dans l'eau est un film contenant de l'alcool polyvinylique.
7. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère utilisé comme polymère sulfoné comprend
- 40 i) des monomères contenant des groupes acide carboxylique,
 ii) des monomères contenant des groupes acide sulfonique,
 iii) éventuellement des monomères non ioniques, notamment hydrophobes,
 la quantité totale de polymère sulfoné allant de préférence de 1 à 15 % en poids, en particulier de 4 à 14 % en poids, notamment de 6 à 12 % en poids.
- 45 8. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un éther mixte hydroxylé, la quantité totale d'éther mixte hydroxylé étant de préférence de 0,5 à 10 % en poids, en particulier de 1,0 à 8,0 % en poids, de manière particulièrement préférée de 2,0 à 6,0 % en poids.
- 50 9. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une viscosité supérieure à 4000 mPas (viscosimètre Brookfield DV-II+Pro, broche 25, 30 tours par minute, 20 °C), en particulier entre 4000 et 7000 mPas, de manière particulièrement préférée entre 4500 et 6500 mPas, notamment entre 5000 et 6000 mPas.
- 55 10. Procédé de production d'un agent de nettoyage liquide dans un emballage soluble dans l'eau selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le polymère sulfoné est utilisé sous forme solide.

EP 2 814 932 B1

11. Procédé de lavage de la vaisselle en machine, **caractérisé en ce que** l'on utilise un agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 2399979 A1 [0004]
- WO 03006593 A2 [0004]