(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 814 930 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.12.2017 Patentblatt 2017/51

(21) Anmeldenummer: **13700509.6**

(22) Anmeldetag: **08.01.2013**

(51) Int Cl.:
C11D 3/20 *(2006.01)* ***C11D 3/386*** *(2006.01)*
C11D 17/04 *(2006.01)* ***C11D 3/37*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/050207

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/120635 (22.08.2013 Gazette 2013/34)

(54) **ENZYMHALTIGES REINIGUNGSMITTEL MIT MEHRWERTIGEN ALKOHOLEN**

ENZYME-CONTAINING CLEANING AGENT WITH POLYVALENT ALCOHOLS

PRODUIT DE NETTOYAGE CONTENANT DES ENZYMES ET DES ALCOOLS POLYVALENTS

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

(30) Priorität: **14.02.2012 DE 102012202178**

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

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 298 196
EP-A1- 1 462 514
EP-A1- 1 666 579
WO-A1-03/055969
WO-A1-2004/018611
WO-A1-2005/111186
WO-A1-2013/104607
CA-A1- 1 112 534
DE-A1- 10 313 453

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).

EP 2 814 930 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige enzymhaltige Reinigungsmittel mit hoher Viskosität, die in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten sind und mehrwertige Alkohole enthalten.

Die Verbraucher haben sich an bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Geschirrspülmitteln gewöhnt und nutzen diese Produkte vor allem in der 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.

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 Grenzen gesetzt, da nur eine begrenzte Menge Wasser in das Produkt eingearbeitet werden kann. Eine Überschreitung der Wassermenge führt zu einem vorzeitigen Auflösen der umhüllenden wasserlöslichen Folie. Zusätzlich ist das für eine ausreichende Spülleistung notwendige Enzymsystem, insbesondere die verwendeten Proteasen, normalerweise mit einer entsprechenden Stabilisierung auszurüsten, damit eine ausreichende Lagerstabilität erreicht wird. Üblicherweise werden dazu Borsäure und ihre Derivate eingesetzt, die allerdings in Kontakt mit der wasserlöslichen Folie Vernetzungsreaktionen auslösen und damit eine Versprödung und Herabsetzung der Wasserlöslichkeit des Polymers bewirken können.

Überraschend wurde nun gefunden, dass bei geschickter Wahl eines Lösungsmittelsystems umfassend mehrwertige Alkohole in Kombination mit der Einstellung einer hohen Viskosität auf eine zusätzliche Stabilisierung des Enzymsystems verzichtet werden kann. So ist auch nach vier Wochen bei 40°C kein Verlust der Reinigungsleistung erkennbar, obwohl auf die üblichen Stabilisatoren wie Ca-Salze, Borsäure und deren Derivate etc. verzichtet wurde.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein flüssiges enzymhaltiges Reinigungsmittel wie in Anspruch 1 definiert. Bei dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein Geschirrspülmittel, insbesondere um ein maschinelles Geschirrspülmittel.

[0002] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel zum Einsatz kommt.

Die Menge an in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzten mehrwertigen Alkohol liegt bei mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 28 Gew.-%, vor allem bei mindestens 30 Gew.-%. Ein bevorzugter Mengenbereich ist 28 bis 40 Gew.-%. 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.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 30 Gew.-%, eingesetzt.

[0003] 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. Es wird eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykol eingesetzt.

[0004] 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. Bei dem flüssigen Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Wasser-haltige Zusammensetzung. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise bei maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 20 Gew.-%. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, vor allem 18 bis 19,8 Gew.-%.

[0005] Die Viskosität erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt oberhalb 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C), vorzugsweise zwischen 4000 und 7000 mPas, insbesondere zwischen 4500 und 6500 mPas, vor allem zwischen 5000 und 6000 mPas.

[0006] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel 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. 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.

[0007] 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.

[0008] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus *Bacillus licheniformis,* aus *B.*

amyloliquefaciens, aus *B. stearothermophilus,* aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

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

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren, wie beispielsweise Borsäure oder deren Derivate, enthalten. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind im Wesentlichen frei von Borsäure und deren Derivaten, da diese Inhaltsstoffe zu unerwünschten Wechselwirkungen mit der wasserlöslichen Folie führen können. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reinigungsmittel auch im Wesentlichen frei von weiteren Enzymstabilisatoren, insbesondere frei von Calciumsalzen, mit Ausnahme der erfindungsgemäß einzusetzenden mehrwertigen Alkohole. "Im Wesentlichen frei" bedeutet hierbei, dass das Reinigungsmittel weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-%, der betreffenden Komponente(n) enthält. Ganz besonders bevorzugt ist das Reinigungsmittel völlig frei von der betreffenden Komponente.

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

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 Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

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

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

Überraschenderweise bewirkt die Anwesenheit von Sulfopolymeren eine weitere Stabilisierung der Zusammensetzung, so dass weiterhin mindestens ein Sulfopolymer in der Zusammensetzung enthalten ist.

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.-%.

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

Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copoly-

mere Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0011] 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 -$COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0012] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0013] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$$R^5(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

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, geradkettigter 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-.

[0014] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$$H_2C=CH\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$H_2C=C(CH_3)\text{-}X\text{-}SO_3H$$

$$HO_3S\text{-}X\text{-}(R^6)C=C(R^7)\text{-}X\text{-}SO_3H,$$

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-.

[0015] 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-propenlsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $gmol^{-1}$ aufweisen.

[0019] 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.

[0020] Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfas-

send

i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomere,
ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere und
iii) optional nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

[0021] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)$-X-R^4 eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH_3 oder -C_2H_5 steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH_2-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 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.

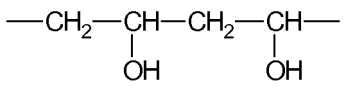
[0022] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methlypenten-1, 3-Methlypenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Diemthylhexen-1, 2,5-Dimethlyhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-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-Propylstryol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2,Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, *N*-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, *N*-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, *N*-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, *N*-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0023] 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.

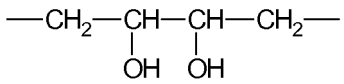
[0024] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ist in einer wasserlöslichen Verpackung enthalten. Die wasserlösliche Verpackung erlaubt eine Portionierung des Reinigungsmittels. Die Menge an Reinigungsmittel in der Portionspackung beträgt vorzugsweise 5 bis 50 g, besonders bevorzugt 10 bis 30 g, vor allem 15 bis 25 g.

[0025] 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.

[0026] "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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



enthalten.

[0027] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87-99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

[0028] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindes-

tens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

[0029] Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 gmol-1, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 gmol-1, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol-1 und insbesondere von 15.000 bis 70.000 gmol-1 liegt.

[0030] Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

[0031] Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

[0032] Die wasserlösliche Verpackung hat vorzugsweise eine Dicke von 10 μm bis 500 μm, insbesondere von 20 μm bis 400 μm, besonders bevorzugt von 30 μm bis 300 μm, vor allem von 40 μm bis 200 μm, insbesondere von 50 μm bis 150 μm.

[0033] Ein besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol ist beispielsweise unter dem Handelsnamen M8630 (Monosol) erhältlich.

[0034] Der pH-Wert erfindungsgemäßer Reinigungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 6 und 10, besonders bevorzugt zwischen 7 und 9, vor allem zwischen 7 und 8.

[0035] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise weiterhin mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt.

[0036] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R^1-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A"O)_y$-$(A'"O)_z$-R^2, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A" und A'" unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH_2CH_2, -CH_2CH_2-CH_2, -$CH_2CH(CH_3)$, -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2, -$CH_2CH(CH_3)$-CH_2,-CH_2-$CH(CH_2$-$CH_3)$ stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können,

bevorzugt sind.

[0037] Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R^1-CH(OH)CH_2O-$(AO)_w$-$(A'O)_x$-$(A"O)_y$-$(A'"O)_z$-R^2, nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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 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.

[0044] 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.

[0045] 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, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$ steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht

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

[0046] 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.

[0047] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise einen oder mehrere Gerüststoff(e). Der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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 Ge-

weben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0051] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0052] 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.-% uns insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Reinigungsmittels.

[0053] 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.

[0054] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0055] 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 milderen pH-Wertes von Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0056] 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.

[0057] 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 Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

[0058] 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.

[0059] 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.

[0060] 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.

[0061] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0062] 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.

[0063] Bevorzugt wird, insbesondere in phosphatreduzierten und phosphatfreien Mitteln, mindestens eine Verbindung ausgewählt aus MGDA, GLDA und EDDS eingesetzt.

[0064] MGDA (Methylglycindiessigsäure), GLDA (Glutaminsäure-N,N-diessigsäure) und EDDS (Ethylendiamin-N,N'-

dibernsteinsäure) werden in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, eingesetzt.

[0065] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weiteren Lösungsmitteln, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmitteln, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Duftstoffen und antimikrobiellen Wirkstoffen.

[0069] 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.

[0070] 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.

Patentansprüche

1. Flüssiges enzymhaltiges Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Verpackung, enthaltend 25 bis 45 Gew.-% mehrwertige Alkohole, **dadurch gekennzeichnet, dass**

   (a) es eine Viskosität von mindestens 4000 mPas (Brookfield Viscometer DV-II + Pro, Spindel 25, 30 rpm, 20°C) aufweist;
   (b) es keine Borsäure oder Borsäure-Derivate enthält;
   (c) es eine Mischung aus Glycerin und 1,2-Propylenglykolenthält, wobei das Glycerin in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%, und das 1,2-Proplyenglykol in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, eingesetzt wird, und 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;
   (d) es mindestens ein Sulfopolymer enthält.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es keine weiteren Enzymstabilisatoren enthält.

3. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Sulfopolymer um ein Polymer handelt, umfassend

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

   und wobei die Gesamtmenge an Sulfopolymer vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 14 Gew.-%, vor allem 6 bis 12 Gew.-% beträgt.

4. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammen-

setzung maximal 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 19,8 Gew.-% Wasser, enthält.

5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Mischung aus Phosphat und Citrat oder eine Mischung aus Glutaminsäure-N,N-diessigsäure (GLDA) und Citrat enthält, 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.

6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der wasserlöslichen Verpackung um eine Polyvinylalkohol-haltige Folie handelt.

7. Maschinelles Geschirrspülverfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Einsatz kommt.

Claims

1. A liquid enzyme-containing cleaning agent in a water-soluble packaging, containing from 25 to 45 wt.% of polyhydric alcohols, **characterized in that**

   (a) it has a viscosity of at least 4000 mPa·s (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, spindle 25, 30 rpm, 20°C);
   (b) it does not contain any boric acid or boric acid derivatives;
   (c) it contains a mixture of glycerol and 1,2-propylene glycol, the glycerol being used in an amount of from 1 to 10 wt.%, preferably from 3 to 7 wt.%, and the 1,2-propylene glycol being used in an amount of from 15 to 35 wt.%, preferably from 20 to 30 wt.%, based in each case on the total amount of the cleaning agent, and the total amount of glycerol and 1,2-propylene glycol being from 25 to 45 wt.%, in particular from 28 to 40 wt.%, most particularly from 28.5 to 32.0 wt.%;
   (d) it contains at least one sulfopolymer.

2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** it does not contain any futher enzyme stabilizers.

3. The cleaning agent according to either of the preceding claims, **characterized in that** the sulfopolymer is a polymer, comprising

   i) carboxylic acid group-containing monomers,
   ii) sulfonic acid group-containing monomers,
   iii) optionally, non-ionic, in particular hydrophobic, monomers,

   and the total amount of sulfopolymer preferably being from 1 to 15 wt.%, in particular from 4 to 14 wt.%, most particularly from 6 to 12 wt.%.

4. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the composition contains at most 25 wt.% water, preferably from 15 to 20 wt.%, particularly preferably from 18 to 19.8 wt.% water.

5. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains a mixture of phosphate and citrate, or a mixture of glutamic acid-n,n-diacetic acid (GLDA) and citrate,
   the amount of phosphate or GLDA preferably being from 10 to 35 wt.%, and the amount of citrate preferably being from 2 to 10 wt.%, based in each case on the total amount of the cleaning agent, the total amount of these builders preferably being from 20 to 35 wt.%, in particular from 25 to 35 wt.%.

6. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the water-soluble packaging is a polyvinyl alcohol-containing film.

7. An automatic dishwashing method, **characterized in that** a cleaning agent according to one of the preceding claims is used.

Revendications

1. Agent de nettoyage liquide contenant des enzymes placé dans un emballage soluble dans l'eau, l'agent de nettoyage contenant de 25 à 45% en poids d'alcools polyvalents, **caractérisé en ce que**

   a) il a une viscosité d'au moins 4000 mPas (viscosimètre Brookfield DV-II + Pro, broche 25, 30 tours par minute, 20 °C) ;
   b) il ne contient pas d'acide borique ou de dérivés d'acide borique ;
   c) il contient un mélange de glycérol et de 1,2-propylène-glycol, le glycérol étant utilisé dans une quantité de 1 à 10% en poids, de préférence de 3 à 7% en poids, et le 1,2-propylène-glycol étant utilisé 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, et la quantité totale de glycérol et le 1,2-propylène-glycol étant de 25 à 45% en poids, en particulier de 28 à 40% en poids, surtout de 28,5 à 32,0% en poids ;
   d) il contient au moins un polymère sulfoné.

2. Agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il ne contient pas d'autres stabilisants enzymatiques.

3. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère sulfoné est un polymère comprenant

   i) des monomères contenant un groupe acide carboxylique,
   ii) des monomères contenant un groupe acide sulfonique,
   iii) des monomères éventuellement non-ioniques, notamment hydrophobes,

   la quantité totale de polymère sulfoné étant de préférence de 1 à 15% en poids, en particulier de 4 à 14% en poids, surtout de 6 à 12% en poids.

4. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition contient au maximum 25% en poids d'eau, de préférence de 15 à 20% en poids, de façon particulièrement préférée de 18 à 19,8% en poids d'eau.

5. Agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient un mélange de phosphate et de citrate ou un mélange d'acide glutamique-N,N-acide diacétique (GLDA) et de citrate,
   la quantité de phosphate ou GLDA allant de préférence de 10 à 35% en poids et la quantité de citrate allant de préférence de 2 à 10% en poids, à chaque fois sur la base de la quantité totale d'agent de nettoyage, la quantité totale de ces adjuvants de lavage allant de préférence de 20 à 35% en poids, en particulier de 25 à 35% en poids.

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