

(19)



(11)

EP 3 599 274 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.2020 Patentblatt 2020/05

(51) Int Cl.:
C11D 17/04 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01) **C11D 3/50** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19186476.8**

(22) Anmeldetag: **16.07.2019**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **23.07.2018 DE 102018212208**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Sunder, Matthias**
40593 Düsseldorf (DE)
• **Bellomi, Luca**
40627 Düsseldorf (DE)
• **Kurth, Oliver**
40764 Langenfeld (DE)
• **Cappleman, Robert Stephen**
47119 Duisburg (DE)

(54) **MEHRPHASIGER REINIGUNGSMITTELPOUCH**

(57) Die Erfindung betrifft eine Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion, welche mindestens eine Kammer und eine wasserlösliche Umhüllung umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens eine partikuläre Phase umfasst, wobei die mindestens eine partikuläre Phase mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung in direkten Kontakt gebracht wird, sowie entsprechende Herstellverfahren.

EP 3 599 274 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion, welche mindestens eine Kammer und eine wasserlösliche Umhüllung umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens eine partikuläre Phase umfasst, wobei die mindestens eine partikuläre Phase mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung in direkten Kontakt gebracht wird, sowie entsprechende Herstellverfahren.

[0002] Wasch- oder Reinigungsmittel liegen üblicherweise in fester Form (beispielsweise als Tabletten) oder in flüssiger Form (oder auch als fließendes Gel) vor. Insbesondere flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel erfreuen sich dabei zunehmender Beliebtheit beim Verbraucher.

[0003] Feste Wasch- oder Reinigungsmittel haben dabei den Vorteil, dass sie, im Gegensatz zu flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, keine Konservierungsstoffe benötigen. Flüssige Angebotsformen setzen sich zunehmend am Markt durch, insbesondere auf Grund ihrer schnellen Löslichkeit und damit verbundenen schnellen Verfügbarkeit der enthaltenen aktiven Inhaltsstoffe. Dies bietet dem Verbraucher die Möglichkeit, zeitverkürzte Spülprogramme zu verwenden und dennoch eine gute Reinigungsleistung zu erhalten.

[0004] Ferner haben sich die Verbraucher an ein bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Wasch- oder Reinigungsmitteln, wie Geschirrspülmitteln, gewöhnt und nutzen diese Produkte in Form von Tabletten (feste Wasch- oder Reinigungsmittel) oder in Form von Beuteln, die mit einem üblicherweise mit einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel befüllt sind. Einmalportionen in wasserlöslichen Beuteln erfreuen sich beim Verbraucher nicht nur deshalb zunehmender Beliebtheit, weil der Verbraucher mit der chemischen Zusammensetzung nicht mehr in Berührung kommt, sondern nicht zuletzt auch wegen der attraktiven Optik der Beutel. Die Optik der Dosierungsform nimmt zunehmend an Bedeutung. Neben einer guten Reinigungsleistung und einer ausreichenden Lagerstabilität ist eine gute Optik einer der Entscheidungsgründe für die Wahl eines Produktes.

[0005] Feste Reinigungsmittelformulierungen mit hohem Tensidanteil zeigen in der Regel eine hohe Klebrigkeit und schlechtes Schütt- bzw. Fließverhalten. Das führt bei der Herstellung zu einer schlechteren Dosierbarkeit. Dabei werden insbesondere auch nur niedrigere Schüttgewichte erreicht, so dass für gleiche Leistung des Reinigungsmittels größere Volumina eingesetzt werden müssen. Insbesondere in vorportionierten Reinigungsmittelportionen müssen dann größere Kavitäten verwendet werden, was aber in der Regel durch Größe der Dosierkammer limitiert ist.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bereitzustellen, die kompakt sind und dabei gleichzeitig eine gute, insbesondere sogar verbesserte Wasch- bzw. Reinigungsleistung aufweisen.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion, welche mindestens eine Kammer und eine wasserlösliche Umhüllung umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens eine partikuläre Phase umfasst, wobei die mindestens eine partikuläre Phase mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung in direkten Kontakt gebracht wird.

[0008] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind aufgrund des direkten Kontakts von partikulärer Phase mit einer flüssigen Zusammensetzung kompakter. Die partikuläre Phase wird dabei mit der flüssigen Phase sozusagen imprägniert. Dabei zieht die flüssige Phase bevorzugt in die partikuläre Phase ein bzw. wird in sonstiger Weise von dieser aufgenommen, z. B. dadurch, dass die flüssige Zusammensetzung in die Poren der partikulären Phase hineindiffundiert.

[0009] Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Herstellverfahren für Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, welches zu kompakteren Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion mit einer guten oder sogar verbesserten Reinigung führt. Dieses Herstellverfahren wird weiter unten genauer erläutert.

[0010] Auch das erfindungsgemäße Herstellverfahren führt bei den Portionsbeuteln (Pouches), welche mit gut rieselfähigen Formulierungen befüllt werden, durch das In Kontaktbringen von Zusammensetzungen, die die Rieselfähigkeit ansonsten negativ beeinflussen würden, zu einer höheren Kompaktheit des Reinigungsmittels.

[0011] Vorteilhafterweise können so in der Produktion auch Produktwechsel, z.B. zu anderen Tensiden oder Tensidmengen oder Parfüms, leichter durchgeführt werden.

[0012] Insbesondere bei Tensiden kann ein höherer Tensidgehalt, insbesondere mit flüssigen Tensiden realisiert werden, als dies bei normalen, partikulären Formulierungen, da diese zur besseren Verarbeitbarkeit möglichst rieselfähig sein sollten, möglich ist.

[0013] Bei der separaten Dosierung von Parfümölen ergibt sich als weiterer Vorteil neben der besseren Verarbeitbarkeit und einer höheren Produktdichte auch, dass keine intensive Reinigung der Anlage notwendig ist, falls auf einen neuen Duft bzw. ein neues Parfüm umgestellt werden soll.

[0014] Die Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion kann eine oder mehrere Kammern aufweisen. In der mindestens einen Kammer wird mindestens eine partikuläre Phase mit mindestens einer flüssigen Phase in direkten Kontakt gebracht.

[0015] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild oder

räumliche Trennung bzw. Anordnung etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine partikuläre Phase eindeutig von anderen Phasen zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine partikuläre Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist als partikuläre Phase ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung zu verstehen. Dabei wird die partikuläre Phase aus einer Vielzahl an losen, festförmigen Partikeln gebildet, die wiederum sogenannte Körner umfassen. Erfindungsgemäß umfasst der Begriff partikuläre Phase Partikel, Körner, Pulver und/oder Granulate.

[0017] Ein Korn ist eine Bezeichnung für die partikulären Bestandteile von Pulvern (Körner sind die losen, festförmigen Partikel), Stäuben (Körner sind die losen festförmigen Partikel), Granulaten (lose, festförmige Partikel sind Agglomerate aus mehreren Körnern) und anderen körnigen Gemengen.

[0018] Eine bevorzugte Ausführungsform des körnigen Gemenges der Zusammensetzung der partikulären Phase ist das Pulver und/oder das Granulat, wenn hier von "Pulver" oder "Granulat" gesprochen wird, ist ebenfalls umfasst, dass es sich dabei auch um Mischungen verschiedener Pulver oder verschiedener Granulate handelt. Entsprechend sind mit Pulver und Granulat Mischungen verschiedener Pulver mit verschiedenen Granulaten gemeint. Die besagten festförmigen Partikel des körnigen Gemenges weisen wiederum bevorzugt einen Partikeldurchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) von 10 bis 1500 μm , weiter bevorzugt von 200 μm bis 1200 μm , besonders bevorzugt von 600 μm bis 1100 μm , auf. Diese Partikelgrößen können durch Siebung oder mittels eines Partikelgrößenanalysators Camsizer der Fa. Retsch bestimmt werden.

[0019] Es ist außerdem vorteilhaft, dass partikuläre Phasen im Vergleich zu einer verpressten Tablette einfacher in ihrer Erscheinung oder Zusammensetzung geändert werden können. Insbesondere Texturunterschiede, wie grobe und feine Partikel sowie Partikel oder Bereiche mit unterschiedlichen Farben, gesamt oder als farbige Sprengel, können so zur Verbesserung eines optisch ansprechenden Erscheinungsbildes eingesetzt werden. Das bietet darüber hinaus auch ohne Zusatz von Sprengmitteln eine verbesserte Löslichkeit im Vergleich zu verpressten Tabletten.

[0020] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0021] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Bleichkatalysator" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichkatalysator, d.h. dass eine Art von Bleichkatalysator oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichkatalysatoren gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0022] Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

[0023] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung bzw. Phase.

[0024] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine partikuläre Phase, bevorzugt zum Zeitpunkt der Zugabe, rieselfähig ist. Dies ist für das Herstellen der Wasch- oder Reinigungsmittelportionen wichtig, damit eine gleichmäßige Befüllung solcher Portionsverpackungen sowohl hinsichtlich der gleichen Menge als auch der gleichen Zusammensetzung möglich ist.

[0025] Das als partikuläre Phase dienende körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in rieselfähiger Form (besonders bevorzugt als rieselfähiges Pulver und/oder rieselfähiges

Granulat) vor. Das Mittel der erfindungsgemäßen Portion umfasst somit wenigstens eine partikuläre Phase, (eine Phase eines rieselfähigen, körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung).

[0026] Die Rieselfähigkeit eines körnigen Gemenges, insbesondere der partikulären Phase, betrifft das Vermögen, unter eigenem Gewicht frei zu rieseln. Die Rieselfähigkeit wird bestimmt, in dem die Auslaufzeit von 1000 ml Wasch- oder Reinigungsmittelpulver aus einem genormten, an seiner Auslaufrichtung zunächst verschlossenen Rieseltesttrichter mit einem Auslauf von 16,5 mm Durchmesser durch Messen der Zeit für den vollständigen Auslauf des körnigen Gemenges, insbesondere partikulären Phase nach dem Öffnen des Auslaufs gemessen und mit der Auslaufgeschwindigkeit (in Sekunden) eines Standardprüfsands verglichen wird, dessen Auslaufgeschwindigkeit als 100 % definiert wird. Das definierte Sandgemisch zur Kalibrierung der Rieselapparatur ist trockener Seesand. Dabei wird Seesand mit einem Teilchendurchmesser von 0,4 bis 0,8 mm verwendet, erhältlich beispielsweise von Carl Roth, Deutschland CAS-Nr. [14808-60-7]. Zur Trocknung wird der Seesand vor der Messung 24 h bei 60 °C im Trockenschrank auf einer Platte bei einer maximalen Schichthöhe von 2 cm, getrocknet.

[0027] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen partikulären Phasen weisen einen Schüttwinkel/Böschungswinkel von 26 bis 35, von 27 bis 34, von 28 bis 33, wobei der Schüttwinkel gemäß der unten genannten Methode nach 24 h nach der Herstellung des körnigen Gemenges der festförmigen Zusammensetzung/ der partikulären Phase, und Lagerung bei 20 °C bestimmt wird, auf. Solche Schüttwinkel haben den Vorteil, dass die Befüllung der Kavitäten mit der wenigstens einen partikulären Phase vergleichsweise schnell und präzise erfolgen kann.

[0028] Zur Bestimmung des Schüttwinkels (oder auch Böschungswinkel genannt) der wenigstens einen partikulären Phase wird ein Pulvertrichter mit 400ml Inhalt und einem Ablauf mit einem Durchmesser von 25mm gerade in ein Stativ gehängt. Der Trichter wird mittels eines manuell zu bedienenden Rändelrads mit einer Geschwindigkeit von 80 mm/min nach oben gefahren, so dass das körnige Gemenge, insbesondere die partikuläre Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver herausrieselt. Dadurch bildet sich ein sogenannter Schüttkegel. Die Schüttkegelhöhe und der Schüttkegeldurchmesser werden für die einzelnen partikulären Phasen bestimmt. Aus dem Quotienten der Schüttkegelhöhe und dem Schüttkegeldurchmesser * 100 berechnet sich der Böschungswinkel.

[0029] Besonders geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche partikulären Phasen, bevorzugt die Pulver und/oder Granulate, z.B. die Pulver die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 50, insbesondere größer als 55%, besonders bevorzugt größer als 60%, insbesondere bevorzugt zwischen 63 % und 80 %, beispielsweise zwischen 65 % und 75 % aufweisen. Insbesondere geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche Pulver und/oder Granulate, die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 45 %, insbesondere größer als 50 %, besonders bevorzugt größer als 55 %, insbesondere bevorzugt größer als 60 % aufweisen, wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird.

[0030] Geringere Werte für die Rieselfähigkeit sind eher nicht geeignet, da aus prozesstechnischer Sicht eine genaue Dosierung des körnigen Gemenges, insbesondere der partikulären Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats, z.B. des Pulvers notwendig ist. Insbesondere die Werte größer 50 %, insbesondere größer 55 %, bevorzugt größer 60 % (wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird) haben sich als vorteilhaft erwiesen, da sich durch die gute Dosierbarkeit der körnigen Gemenge, insbesondere der partikulären Phasen, bevorzugt der Pulver und/oder Granulate, z.B. Pulver nur geringe Schwankungen in der dosierten Menge bzw. der Zusammensetzung ergeben. Die genauere Dosierung führt zu einer gleichbleibenden Produktleistung, wirtschaftliche Verluste durch Überdosierung werden so vermieden. Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die körnigen Gemenge, insbesondere die partikuläre Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver gut dosierbar sind, so erreicht man einen schnelleren Ablauf des Dosierprozesses. Weiterhin wird durch eine solch gute Rieselfähigkeit besser vermieden, dass das körnige Gemenge, insbesondere die partikuläre Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver auf den Teil der wasserlöslichen Umhüllung gelangt, die für die Herstellung der Siegelnaht vorgesehen ist und daher möglichst körnchenfrei, insbesondere pulverfrei bleiben soll.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die mindestens eine flüssige Zusammensetzung Parfümzubereitungen und/oder Tenside, bevorzugt nichtionische Tenside.

[0032] Dabei ist die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung bevorzugt wasserarm, insbesondere im wesentlichen wasserfrei. Das hat den Vorteil, dass die partikuläre Phase, die in der Regel wasch- oder reinigungsaktive Substanzen enthält, die z.T. mit Wasser und/oder in wässrigen Lösungen untereinander reagieren können, diese Reaktionen nicht schon bei der Herstellung und/oder während der Lagerung der Portion unterlaufen. Dies verbessert die Produktherstellung sowie die Lagerfähigkeit und damit allgemein die Produktstabilität.

[0033] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine besonders gute Lagerstabilität erreicht wird, wenn die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung wasserarm ist.

[0034] Wasserarm im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet das geringe Mengen an Wasser zur Herstellung einer Phase bzw. Zusammensetzung eingesetzt werden können. Der Anteil an Wasser in dieser Phase bzw. Zusammensetzung beträgt insbesondere 20 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 15 Gew.-% oder weniger, besonders 12 Gew.-%

%, oder weniger, insbesondere zwischen 10 und 5 Gew.-%. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase bzw. Zusammensetzung.

[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei. Wasserfrei im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die jeweilige Phase bzw. Zusammensetzung bevorzugt im Wesentlichen frei von Wasser ist. "Im Wesentlichen frei" bedeutet hier, dass in der Phase bzw. Zusammensetzung geringe Mengen an Wasser enthalten sein können. Dieses Wasser kann beispielsweise durch ein Lösungsmittel oder als Kristallwasser oder auf Grund von Reaktionen von Bestandteilen der Phase miteinander in die Phase eingebracht werden. Es werden jedoch geringe Mengen, insbesondere kein Wasser als Lösungsmittel zur Herstellung der entsprechenden Phase bzw. Zusammensetzung eingesetzt. Der Anteil an Wasser in der Phase bzw. Zusammensetzung beträgt in dieser Ausführungsform 4,9 Gew.-% oder weniger, 4 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger, besonders 0,5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,1 Gew.-% oder 0,05 Gew.-% oder weniger. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase bzw. Zusammensetzung.

[0036] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung zur Gesamtmenge der wenigstens einen partikulären Phase von 1:800 bis 5:1, insbesondere von 1:600 bis 2:1, bevorzugt von 1:500 bis 2:1 beispielsweise von 1:450 bis 1:1.

[0037] Der Gewichtsanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung am Gesamtgewicht der Zusammensetzung gebildet aus der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung und der wenigstens einen partikulären Zusammensetzung 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% beträgt bevorzugt.

[0038] Besonders bevorzugt ist es, dass, wenn die mindestens eine flüssige Zusammensetzung, mindestens ein Tensid, bevorzugt ein nichtionisches Tensid umfasst, die Gesamtmenge der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung zur Gesamtmenge der wenigstens einen partikulären Phase von 1:200 bis 5:1, insbesondere von 1:100 bis 1:1, bevorzugt von 1:50 bis 1:2 beispielsweise von 1:20 bis 1:5 und/oder der Gewichtsanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung am Gesamtgewicht der Zusammensetzung gebildet aus der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung und der wenigstens einen partikulären Zusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% beträgt.

[0039] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst vorzugsweise wenigstens ein Tensid. Dieses Tensid ist ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und kationischen Tenside. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann auch Mischungen aus mehreren Tensiden, die aus derselben Gruppe ausgewählt sind, enthalten.

[0040] Erfindungsgemäß umfassen sowohl die wenigstens eine partikuläre Phase als auch jeweils die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung wenigstens ein Tensid. Es ist jedoch auch möglich, dass nur die wenigstens eine partikuläre Phase oder nur die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung wenigstens ein Tensid umfassen. Es ist jedoch auch möglich, dass die Phasen bzw. Zubereitungen unterschiedliche oder dasselbe Tensid oder dieselben Tenside aufweisen.

[0041] Erfindungsgemäße partikuläre Phasen sowie flüssige Zusammensetzungen umfassen somit bevorzugt wenigstens ein Tensid, vorzugsweise mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Diese werden im Folgenden näher spezifiziert.

[0042] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0043] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0044] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0045] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-

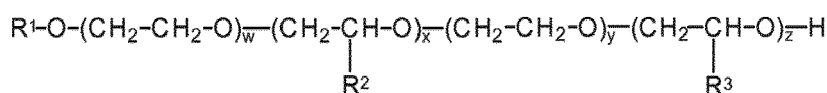
Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₈₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO.

[0046] Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0047] Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0048] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0049] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die schwach-schäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxeinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- beziehungsweise AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



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

[0050] Bevorzugte Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

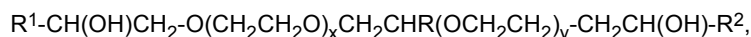
[0051] Als Alkylenoxeinheit, die alternierend zur Ethylenoxeinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² beziehungsweise R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ beziehungsweise -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² beziehungsweise R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0052] Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel R¹O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR¹, wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴ steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis

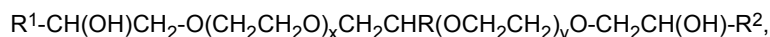
18 Kohlenstoffatomen stehen.

[0053] Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



wobei R, R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0054] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH₂-OH mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

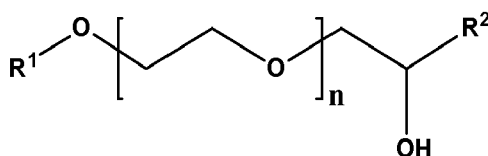
[0055] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², 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.

[0056] 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.

[0057] Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der folgenden Formel



neben einem Rest R¹, 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 R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R¹ für C₇ bis C₁₃, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0058] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² 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 C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0059] Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² 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 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-\text{CH}_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0060] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$,

in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x > 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel

$R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$ 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, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0061] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x > 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) 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.

[0062] 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 $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{AO})_w-\text{R}^2$ 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 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0063] 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.

[0064] Bevorzugt enthält die wenigstens eine partikuläre und/oder die wenigstens eine gelförmige Phase und/oder flüssigen Zubereitung mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der gelförmigen Phase vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.

[0065] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid der partikulären und/oder gelförmigen Phase und/oder flüssigen Zubereitung ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{R}^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0066] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{R}^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{R}^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{R}^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel

$R^1-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CR}^3\text{R}^4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{O}-\text{R}^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0067] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0068] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside (Niotenside) nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden.

[0069] Insbesondere bevorzugt sind in der wenigstens einen partikulären Phase bzw. flüssigen Zusammensetzung solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0070] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0071] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten (PO) im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- beziehungsweise Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0072] Weitere besonders bevorzugt in der partikulären Phase bzw. flüssigen Zusammensetzung einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0073] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der partikulären Phase beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

[0074] Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

[0075] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

[0076] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

[0077] Besonders bevorzugt ist es, wenn die Gesamtmenge der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung, umfassend mindestens ein nichtionisches Tensid, zur Gesamtmenge der wenigstens einen partikulären Phase ein Gewichtsverhältnis von 1:200 bis 5:1, insbesondere von 1:100 bis 1:1, bevorzugt von 1:50 bis 1:2 beispielsweise von 1:20 bis 1:5 und/oder der Gewichtsanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung am Gesamtgewicht der Zusammensetzung gebildet aus der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung und der wenigstens einen partikulären Zusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-% beträgt.

[0078] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Tensidanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung. Dabei kann es sich sowohl um flüssige Tenside selbst handeln als auch um Mischungen

von flüssigen und/oder festen Tensiden mit Lösungsmitteln, bevorzugt organischen Lösungsmitteln, um die Einbringung der Tenside zu verbessern.

[0079] Alternativ ist es besonders bevorzugt, wenn die mindestens eine flüssige Zusammensetzung kein Tensid, aber eine Parfümzubereitung umfasst, dass die Gesamtmenge der flüssigen Zusammensetzung zur Gesamtmenge der wenigstens einen partikulären Phase von 1:800 bis 1:50, insbesondere von 1:600 bis 1:100, bevorzugt von 1:500 bis 1:200, beispielsweise von 1:400 bis 1:250 beträgt und/oder der Gewichtsanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung am Gesamtgewicht der Zusammensetzung gebildet aus der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung und der wenigstens einen partikulären Zusammensetzung 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

[0080] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel neben der wenigstens einen partikulären Phase sowie der mindestens eine flüssigen Zusammensetzung mindestens eine weitere gelförmige Phase.

[0081] Unter einer gelförmigen Phase, im weiteren auch Gelphase genannt, ist erfindungsgemäß eine Zusammensetzung/Phase zu verstehen, welche ein intern strukturierendes Netzwerk aufweist. Dieses intern strukturierende (räumliche) Netzwerk wird durch die Dispersion eines festen, aber verteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen und/oder Gelbildner, in mindestens einer Flüssigkeit (die mindestens eine Flüssigkeit ist flüssig bei 20 °C) gebildet. Solche Gelphasen verhalten sich thermoreversibel.

[0082] Diese Gelphase kann beispielsweise fließfähig sein oder formstabil. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die gelförmige Phase allerdings bei Raumtemperatur formstabil. Bei der Herstellung wird der Gelbildner, bevorzugt Xanthan, Gelatine oder Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise organischem Lösungsmittel, vorzugsweise einem oder mehreren mehrwertigen Alkohol(en) in Kontakt gebracht. Hierdurch erhält man eine fließfähige Mischung, welche in eine gewünschte Form gebracht werden kann. Nach einem gewissen Zeitraum erhält man eine Gelphase, die in der vorgegebenen Form bleibt, also formstabil ist. Dieser Zeitraum, die Erstarrungszeit, beträgt vorzugsweise 15 Minuten oder weniger, vorzugsweise 10 Minuten oder weniger, besonders bevorzugt 5 Minuten oder weniger. Dabei gibt die wenigstens eine Gelphase auf Druck nach, verformt sich hierdurch jedoch nicht, sondern kehrt nach Wegfall des Drucks in den Ausgangszustand zurück. Die wenigstens eine Gelphase ist vorzugsweise elastisch, insbesondere linear-elastisch.

[0083] Die wenigstens eine Gelphase ist bevorzugt ein Formkörper. Ein Formkörper ist ein einzelner Körper, der sich in seiner aufgeprägten Form selbst stabilisiert. Dieser formstabile Körper wird aus einer Formmasse (z.B. eine Zusammensetzung) dadurch gebildet, dass diese Formmasse gezielt in eine vorgegebene Form gebracht wird, z.B. durch Gießen einer flüssigen Zusammensetzung in eine Gussform und anschließendem Aushärten der flüssigen Zusammensetzung, z.B. im Rahmen eines Sol-Gel-Prozesses.

[0084] An Formulierungen der wenigstens einen Gelphase werden bestimmte Mindestanforderungen gestellt. So muss, wie bereits ausgeführt, die Gelphase innerhalb einer möglichst kurzen Zeit erstarren. Lange Erstarrungszeiten würden zu einer langen Produktionsdauer und damit zu hohen Kosten führen. Erfindungsgemäß bedeutet Erstarrungszeit der Zeitraum, innerhalb dessen bei der Herstellung die wenigstens eine Gelphase von einem fließfähigen in einen bei Raumtemperatur nicht-fließfähigen, formstabilen Zustand übergeht. Unter Raumtemperatur ist dabei eine Temperatur von 20 °C zu verstehen.

[0085] Die wenigstens eine Gelphase ist bevorzugt eine feste Gelphase. Sie ist dabei schnittfest. Sie kann beispielsweise mit einem Messer nach der Erstarrung geschnitten werden, ohne dass sie, außer dem durchgeführten Schnitt, weiter zerstört wird.

[0086] Weiterhin muss die Gelphase lagerstabil sein, und zwar bei üblichen Lagerbedingungen. Die erfindungsgemäße Gelphase ist Bestandteil eines Reinigungsmittels. Reinigungsmittel werden in einem Haushalt üblicherweise über einen gewissen Zeitraum gelagert. Die Lagerung erfolgt üblicherweise in der Nähe der Wasch- bzw. Spülmaschine. Für eine solche Lagerung sollte die Gelphase stabil sein. Somit sollte die Gelphase insbesondere auch nach einer Lagerzeit von beispielsweise 4 bis 12 Wochen, insbesondere 10 bis 12 Wochen oder länger bei einer Temperatur von bis zu 40°C, besonders bei 30 °C, insbesondere bei 25 °C oder bei 20 °C stabil sein und sich in dieser Zeit nicht verformen oder sonst wie in der Konsistenz ändern.

[0087] Liegen die Gelphase und eine feste, insbesondere eine Pulverphase in direktem Kontakt miteinander vor, dringt die Gelphase in der Lagerzeit von 4 Wochen bei 25 °C bevorzugt maximal 1 mm in die Zwischenräume der unmittelbar unterliegenden Pulverphase ein.

[0088] Nachteilig wäre eine Volumenänderung oder Schrumpfung während der Lagerung, da hierdurch die Akzeptanz des Produktes beim Verbraucher gering wäre. Auch ein Austritt von Flüssigkeit oder das Ausschwitzen von Bestandteilen aus der Gelphase ist unerwünscht. Auch hier ist zum einen der optische Eindruck von Relevanz. Durch den Austritt von Flüssigkeit, wie beispielsweise Lösungsmittel, kann die Stabilität der Gelphase beeinflusst werden, so dass die Bestandteile nicht mehr stabil enthalten sind und dadurch auch die Wasch- bzw. Reinigungswirkung beeinflusst werden kann.

[0089] Die wenigstens eine gelförmige Phase ist bevorzugt wasserarm. Das hat den Vorteil, dass die geringen Mengen Wasser in Kombination PVOH struktur- bzw. gelbildend wirken können. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist

die wenigstens eine Gelphase im Wesentlichen wasserfrei.

[0090] Besonders bevorzugt enthalten Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase.

[0091] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel in der gelförmigen Phase (Gelphase) einen Gelbildner, bevorzugt ausgewählt aus Gelatine, Xanthan und/oder Polyvinylalkohol, insbesondere Gelatine oder Polyvinylalkohol, besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, in einer Menge von 4 bis 40, insbesondere von 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 7 bis 24 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 22 Gew.-%, insbesondere beispielsweise 14 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase.

[0092] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase PVOH (Polyvinylalkohol) und/oder deren Derivate. Polyvinylalkohole sind thermoplastische Kunststoffe, die als weißes bis gelbliches Pulver meistens durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden. Polyvinylalkohol (PVOH) ist beständig gegen fast alle wasserfreien organischen Lösemittel. Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einer Molmasse von 30.000 bis 60.000 g/mol. Als Derivate des PVOH sind im Sinne der Erfindung bevorzugt Copolymere von Polyvinylalkohol mit anderen Monomeren, insbesondere Copolymer mit anionischen Monomeren. Als anionische Monomere sind bevorzugt geeignet Vinyllessigsäure, Alkylacrylate, Maleinsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylfumarat (insbesondere Monomethylfumarat), Dialkylfumarat (insbesondere Dimethylfumarat), Fumarsäureanhydrid, Itaconsäure und deren Derivate, insbesondere Monomethylitaconat, Dialkylitaconat, Dimethylitaconat, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure (Methylmaleinsäure) und deren Derivate, Monoalkylcitraconsäure (insbesondere Methylcitraconat), Dialkylcitraconsäure (Dimethylcitraconat), Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäure (Methylfumarsäure) und deren Derivate, Monoalkylmesaconat, Dialkylmesaconat, Mesaconsäureanhydrid, Glutaconsäure und deren Derivate, Monoalkylglutaconat, Dialkylglutaconat, Glutaconsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure, Ethylensulfonsäure, 2-Acrylamido-1-methylpropansulfonsäure, 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Sulfoethylacrylat sowie deren Kombinationen sowie die Alkalimetallsalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere.

[0093] Besonders bevorzugt sind als Derivate von PVOH solche, die ausgewählt sind aus Copolymeren von Polyvinylalkohol mit einem Monomer insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, und deren Kombinationen, sowie die Alkalisalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere. Für die geeigneten Molmassen gilt das für Polyvinylalkohole selbst angegebenen Werte. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine Gelphase einen Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate, bevorzugt 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.

[0094] Besonders bevorzugt sind 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) und Hydrolysegraden von 80 bis 99 Mol%, bevorzugt von 85 bis 90 Mol%, insbesondere von 87 bis 89 Mol%, beispielsweise 88 Mol% aufweisen, die dementsprechend noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen enthalten.

[0095] PVOH Pulver, mit den vorstehend genannten Eigenschaften, welche zum Einsatz in der wenigstens einen Gelphasen geeignet sind, werden beispielsweise unter der Bezeichnung Mowiol® oder Poval® von Kuraray vertrieben. Geeignet ist z.B. auch Exceval® AQ4104 von Kuraray. Besonders geeignet sind Mowiol C30, die Poval® Qualitäten, insbesondere die Qualitäten 3-83, 3-88, 6-88, 4-85, und besonders bevorzugt 4-88, ganz besonders bevorzugt Poval 4-88 S2 sowie Mowiol® 4-88 von Kuraray.

[0096] 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 Komplexbildung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

[0097] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass PVOH besonders geeignet sind, Gelphasen herzustellen, die den oben gezeigten Anforderungen genügen. Besonders bevorzugt ist daher wenigstens eine Gelphase, die neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat PVOH sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol aufweist. Besonders bevorzugt weist die wenigstens eine Gelphase PVOH und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol auf.

[0098] Erfindungsgemäß umfasst die wenigstens eine Gelphase mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbeson-

dere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, PVOH und/oder dessen Derivate in einem Anteil von etwa 4 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 24 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 8 Gew.-% bis 22 Gew.-%. Deutlich geringere Anteile an PVOH, führen nicht zur Ausbildung einer stabilen Gelphase. Die Werte sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0099] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine Gelphase PVOH (Polyvinylalkohol). Diese somit hergestellten Gelphasen sind besonders hochschmelzend, formstabil (auch bei 40 °C) und verändern ihre Form auch bei Lagerung nicht oder nur unwesentlich. Insbesondere sind sie auch wenig reaktiv im Hinblick auf eine direkte negative Wechselwirkung mit Bestandteilen des körnigen Gemenges, insbesondere der Pulverphase. PVOH kann insbesondere auch ohne Schwierigkeiten wasserarme bzw. wasserfreie Gelphasen erzeugen. Bei der Verwendung von PVOH als Polymer für die wenigstens eine Gelphase ergeben sich bei 110-120 °C dünnflüssige Schmelzen, die dadurch besonders leicht verarbeitet werden können, insbesondere kann das Einfüllen der Gelphase in die wasserlösliche Umhüllung schnell und genau vorgenommen werden, ohne dass ein Verkleben stattfindet oder die Menge ungenau dosiert wird. Des Weiteren haften diese Gelphasen besonders gut an der wasserlöslichen Umhüllung, insbesondere, wenn diese aus ebenfalls aus PVOH hergestellt ist. Dies ist auch optisch von Vorteil. Durch die schnelle Verfestigung der wenigstens einen Gelphase mit PVOH kann die Weiterverarbeitung der Gelphasen besonders schnell erfolgen. Weiterhin ist die gute Löslichkeit der erzeugten Gelphasen für die Gesamtlöslichkeit des Reinigungsmittels besonders günstig. Außerdem sind Gelphasen mit solch kurzen Verfestigungszeiten vorteilhaft, damit die darauf dosierte wenigstens eine feste Phase, umfassend körnige Gemenge, insbesondere Pulver, nicht in das noch nicht völlig erstarrte oder zu weiche Gel einsinkt. Dies führt optisch zu wenig ansprechenden Reinigungsmittelportionen.

[0100] Insbesondere bei den erfindungsgemäßen mehrphasigen Einmalportionen mit mindestens einer festen Phase ist es wichtig, dass die wenigstens eine Gelphase formstabil ist, damit möglichst wenig Interaktionen zwischen der festen und der Gelphase stattfinden können. Umfasst die wenigstens eine Gelphase neben PVOH weiterhin Gelatine, wird die Zähigkeit der Gelphase in der Herstellung erhöht.

[0101] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die in der gelförmigen Phase mindestens ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ausgewählt ist aus 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykole und/oder Mischungen daraus, enthalten.

[0102] Die wenigstens eine Gelphase umfasst bevorzugt wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. Der wenigstens eine mehrwertige Alkohol ermöglicht neben der Herstellung von fließfähigen Gelphasen auch die Herstellung einer formstabilen, nicht-fließfähigen Gelphase innerhalb einer kurzen Erstarrungszeit, die innerhalb von 15 min oder weniger, insbesondere von 10 min oder weniger. Mehrwertige Alkohole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, in denen zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt sind. Dabei sind die OH-Gruppen an jeweils verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden. Ein Kohlenstoffatom weist keine zwei OH-Gruppen auf. Dies steht im Unterschied zu (einfachen) Alkoholen, bei welchen in Kohlenwasserstoffen nur ein Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Mehrwertige Alkohole mit zwei OH-Gruppen werden als Alkandiole bezeichnet, mehrwertige Alkohole mit drei OH-Gruppen als Alkantriole. Ein mehrwertiger Alkohol entspricht damit der allgemeinen Formel $[KW](OH)_x$, wobei KW für einen Kohlenwasserstoff steht, der linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert ist. Eine Substituierung kann beispielweise mit-SH oder -NH- Gruppen erfolgen. Bevorzugt ist KW ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, unsubstituierter Kohlenwasserstoff. KW umfasst dabei wenigstens zwei Kohlenstoffatome. Der mehrwertige Alkohol umfasst 2, 3 oder mehr OH-Gruppen ($x = 2, 3, 4 \dots$), wobei an jedem C-Atom des KW lediglich eine OH-Gruppe gebunden ist. Besonders bevorzugt umfasst KW 2 bis 10, also 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 Kohlenstoffatome. Eingesetzt werden können insbesondere mehrwertige Alkohole mit $x=2, 3$ oder 4 (beispielsweise z.B. Pentaerythrit mit $x=4$). Bevorzugt ist $x=2$ (Alkandiol) und/oder $x=3$ (Alkantriol).

[0103] Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase wenigstens ein Alkantriol und/oder wenigstens ein Alkandiol, insbesondere wenigstens ein C_3 - bis C_{10} -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 - bis C_{10} - Alkandiol, bevorzugt wenigstens ein C_3 - bis C_8 -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 - bis C_8 - Alkandiol, besonders wenigstens ein C_3 - bis C_6 -Alkantriol und/oder wenigstens ein C_3 -bis C_5 - Alkandiol als mehrwertigen Alkohol. Bevorzugt umfasst sie ein Alkantriol und ein Alkandiol als wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens Gelphase daher wenigstens ein Polymer, insbesondere PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie wenigstens ein Alkandiol und wenigstens ein Alkantriol, insbesondere ein Alkantriol und ein Alkandiol. Ebenso bevorzugt ist eine Gelphase, die wenigstens ein Polymer, PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie ein C_3 - bis C_8 -Alkandiol und ein C_3 - bis C_8 - Alkantriol umfasst. Weiter bevorzugt ist eine Gelphase, die wenigstens ein Polymer, insbesondere PVOH oder PVOH mit Gelatine, sowie ein C_3 - bis C_5 -Alkandiol und ein C_3 - bis C_6 - Alkantriol umfasst. Erfindungsgemäß umfassen die mehrwertigen Alkohole keine Derivate, wie Ether, Ester etc. hiervon.

[0104] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei der Kombination eines entsprechenden Triols (Alkantriols) mit einem entsprechenden Diol (Alkandiol) besonders kurze Erstarrungszeit erreicht werden können. Die erhaltenen Gelphasen sind zudem transparent und weisen eine glänzende Oberfläche auf, die für einen ansprechenden optischen Eindruck des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels sorgen. Die Begriffe Diol und Alkandiol werden vorliegend synonym

verwendet. Gleiches gilt für Triol und Alkantriol.

[0105] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, bevorzugt Geschirrspülmitteln, insbesondere maschinellen Geschirrspülmitteln das mindestens eine organische Lösungsmittel in der gelförmigen Phase in Mengen von 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase, enthalten.

[0106] Die Menge an in erfindungsgemäßen Gelphasen eingesetzten mehrwertigen Alkohol oder mehrwertigen Alkoholen liegt vorzugsweise bei wenigstens 45 Gew.-%, insbesondere bei 55 Gew.-% oder mehr. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei von 45 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere von 50 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0107] Bevorzugt ist das C₃- bis C₆-Alkantriol Glyzerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt) und/oder 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TRIS, Trishydroxymethylaminoethan) und/oder 1,3,5-Pentantriol.

[0108] Besonders bevorzugt ist das C₃- bis C₆-Alkantriol Glyzerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt). Das C₃- bis C₅- Alkandiol ist beispielsweise 1,5-Pentandiol, 3-Methyl- 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol, vorzugsweise 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Kettenlänge des Diols sowie insbesondere die Stellung der OH-Gruppen Einfluss auf die Transparenz der Gelphase hat. Vorzugsweise sind daher die OH-Gruppen des Diols nicht an unmittelbar benachbarten C-Atomen angeordnet. Insbesondere befinden sich zwischen den beiden OH-Gruppen des Diols drei oder vier Kohlenstoffatome, insbesondere 3 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt ist das Diol 1,3-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit Mischungen, welche Glyzerin und 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol umfassen, besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

[0109] Erfindungsgemäß werden bevorzugt zusätzlich Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in der wenigstens einen Gelphase bzw. den Gelphasen eingesetzt. Dabei werden in Kombination mit Polyvinylalkohol Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 200 und etwa 600 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 500 g/mol, insbesondere bevorzugt zwischen 350 und 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol INCI: PEG400) eingesetzt. Erfindungsgemäße Reinigungsmittelportion sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 300 bis 500 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol aufweisen.

[0110] Insbesondere ist es vorteilhaft, dass die wenigstens eine Gelphase bzw. die Gelphasen, umfassend jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%), Polyvinylalkohol und mindestens einen mehrwertigen Alkohol ggf. zusätzlich Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von etwa 200 bis 600 g/mol in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 8 bis 26 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 22 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wenigstens einen Gelphase enthalten.

[0111] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Polyethylenglykolen, insbesondere von solchen mit mittleren Molmassen von 200 bis zu 600 g/mol zu der wenigstens einen Gelphase, insbesondere bei Gelphasen, umfassend Polyvinylalkohol, zu einer Beschleunigung der Verfestigungszeit der Gelphasen führt. Es können dabei Werte von wenigen Minuten und sogar unter einer Minute erreicht werden. Dies ist insbesondere für die produktionstechnischen Abläufe von großem Vorteil, da die Weiterverarbeitung der Gelphasen im verfestigten Zustand viel schneller und damit in der Regel kostengünstiger erfolgen kann. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Anwesenheit von Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in Kombination mit Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivaten entscheidend dazu beiträgt, die Erstarrungszeiten zu verringern. Ohne auf die Theorie festgelegt zu sein, wird davon ausgegangen, dass solche Polyethylenglykole, insbesondere solche mit einer Molmasse von 350 bis 450 g/mol, insbesondere um 400 g/mol die Sol-Gel-Temperatur erhöht.

[0112] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge von Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol, 10 bis 22 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase.

[0113] Eine besonders bevorzugt Gelphase umfasst daher mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (z.B. Zinkacetat-Anhydrat), PVOH, Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol und 1,3-Propandiol und Glyzerin bzw. 1,1,1-Trimethylolpropan als mehrwertige Alkohole. Hier kann innerhalb einer Erstarrungszeit von 10 min oder weniger eine bei Raumtemperatur formstabile, nicht-fließfähige Konsistenz erreicht werden, die auch nach längerer Lagerzeit formstabil bleibt. Zudem ist eine entsprechende Phase transparent und weist eine glänzende Oberfläche auf. Eine besonders bevorzugt Gelphase umfasst daher Gelatine oder PVOH als Polymer und 1,3-Propandiol und Glyzerin bzw. 1,1,1-Trimethylolpropan als mehrwertige Alkohole.

[0114] Umfasst die Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) ein Alkantriol, insbesondere Glyzerin

oder 1,1,1-Trimethylolpropan, so beträgt der Anteil an Alkantriol, insbesondere Glyzerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, zwischen 3 und 75 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0115] Umfasst die Gelphase ggf. mehrere Alkantriol(e), so beträgt der Gesamtanteil an Alkantriol(en), bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, zwischen 3 und 75 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0116] Ist Glyzerin als Alkantriol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an Glyzerin bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0117] Ist 1,1,1-Trimethylolpropan in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,1,1-Trimethylolpropan bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0118] Ist 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0119] Sind ggf. mehrere Alkandiole in der Gelphase enthalten, beträgt der Anteil an Alkandiol(en), bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

[0120] Umfasst die Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) mindestens ein Alkandiol, insbesondere 1,3-Propandiol oder 1,2-Propandiol, so beträgt der Anteil an Alkandiol, insbesondere 1,3-Propandiol oder 1,2-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%. Ist 1,3-Propandiol in der Gelphase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%.

[0121] Bevorzugt ist eine Gelphase, die jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Ebenfalls bevorzugt ist eine Gelphase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 1,1,1-Trimethylolpropan, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Insbesondere bevorzugt ist eine Gelphase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und/oder 1,2-Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% Glyzerin, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase, enthält. Es hat sich gezeigt, dass in diesen Bereichen eine rasche Erstarrung bei 20 °C einer Gelphase möglich ist, die erhaltenen Phasen lagerstabil und transparent sind. Insbesondere der Anteil an Glyzerin hat eine Auswirkung auf die Aushärtezeit.

[0122] Weist die erfindungsgemäße wenigstens eine Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) ein C₃- bis C₆-Alkantriol und ein C₃- bis C₅- Alkandiol auf, so beträgt deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 3:1 bis 1:2. Insbesondere beträgt das Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:1,5, bevorzugt von 1,5:1 bis 1:1,2, bevorzugt von 1,3 bis 1:1, wenn Glyzerin und 1,3-Propandiol als mehrwertige Alkohole enthalten sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei diesen Gewichtsverhältnissen innerhalb kurzer Erstarrungszeiten bei 20° C von 10 Minuten oder weniger, lagerstabile, glänzende, transparente Gelphasen erhalten werden können. In Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, lässt sich bei den bevorzugt genannten Gewichtsverhältnissen, insbesondere Gewichtsverhältnissen (C₃- bis C₆-Alkantriol : C₃- bis C₅-Alkandiol) von 1,5:1 bis 1:1,2, auf Erstarrungszeiten von 5 Minuten und weniger senken.

[0123] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann zusätzlich zu den vorstehend genannten Alkanolen Triethylenglykol in der wenigstens einen Gelphase, insbesondere die vorstehend als bevorzugt beschriebenen Gelphasen enthalten sein, insbesondere, wenn diese Phase PVOH und ggf. Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol enthält. Triethylenglykol beschleunigt dabei vorteilhafterweise die Verfestigung der Gelphase(n). Außerdem führt es dazu, dass die resultierende Gelphase, wenn überhaupt, nur geringfügig, nicht beobachtbar Flüssigkeit mit der Umgebung austauscht. Dies verbessert insbesondere den optischen Eindruck der resultierenden Reinigungsmittelportionen. Besonders bevorzugt ist dabei, wenn die wenigstens eine Gelphase, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%) 1,3- und/oder 1,2-Propandiol, besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Gew.-% 1,3-Propandiol, und Glyzerin

zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 12 Gew.-%, beispielsweise 8 bis 11 Gew.-% Triethylenglykol enthält

[0124] Weiterhin bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere zumindest die wenigstens eine Gelphase, bevorzugt sowohl die partikuläre Phase als auch die Gelphase, ein weiteres anionisches Polymer, insbesondere Polycarboxylat. Diese können entweder als Gerüststoffe und/oder als Verdickungspolymer wirken. Erfindungsgemäß kann die wenigstens eine Gelphase weiterhin anionische Polymere oder Copolymere mit Gerüststoffeigenschaften umfassen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um ein Polycarboxylat. Als Polycarboxylat wird vorzugsweise ein copolymeres Polyacrylat, vorzugsweise ein Sulfopolymer vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0125] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die wasserarme gelförmige Phase ein Polymer umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltige Monomer.

[0126] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0127] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0128] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0129] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln $H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ oder $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0130] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die gelförmige Phase ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

[0131] 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. In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, das heißt dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0132] 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. Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfocopolymeren 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.

[0133] 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 Klarspüleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0134] Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine Gelphase weiterhin ein anionisches Copolymer, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

eingesetzt wird.

[0135] 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, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -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.

[0136] 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)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, insbesondere Acrylsäure, Ethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

[0137] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass auch PVOH und/oder dessen Derivate zusammen mit anionischen Polymeren oder Copolymeren, insbesondere mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren, zur Ausbildung von Gelphasen mit unempfindlichen Oberflächen führt. Entsprechende Oberflächen können vom Endverbraucher berührt werden, ohne dass Material an den Händen haften bleibt. Auch in einer Verpackung findet kein Materialabtrag statt. Bevorzugt umfasst daher die Gelphase somit PVOH, Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, mindestens einen mehrwertigen Alkohol und ein anionisches Copolymer/Polymer. Der Anteil am anionischen Polymer beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, beispielsweise 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase. Sulfopolymere, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, sorgen zudem für einen hervorragenden Glanz der Oberfläche. Zudem bleiben auch Fingerabdrücke nicht erhalten. Daher beträgt der Anteil an Sulfopolymeren, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, insbesondere an den genannten Sulfopolymeren mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, beispielsweise Acusol 590, Acusol 588 oder Sokalan CP50, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gelphase. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine Gelphase daher PVOH sowie ein Sulfopolymer, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol.

[0138] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können neben den genannten Polyethylenglykolen mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol weitere Polyalkylenglykolen, insbesondere weitere Polyethylenglykole, mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 800 und 8000 in der wenigstens einen Gelphase enthalten sein. Besonders bevorzugt werden die vorstehend genannten Polyethylenglykole in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 25 bevorzugt jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase eingesetzt.

[0139] Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen als wenigstens eine Gelphase jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase neben mindestens einem wasserlöslichen Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat (bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1,0

Gew.-%) 8 bis 22 Gew.-% PVOH, 15 bis 40 Gew.-% 1,3-Propandiol, 20 bis 40 Gew.-% Glycerin, 5 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppenhaltiges Polyacrylat-Copolymer, und 8 bis 22 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200-600 g/mol, optional 2 bis 10 Gew.-% 1,2-Propandiol, sowie optional zusätzlich auch 2- 15 Gew.-% Triethylenglykol jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelphase. Für eine gute Einarbeitungsfähigkeit der Zinksalze, insbesondere von Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere von Zinkacetat (z.B. in der wasserfreien Form des Salzes) in wasserarme Gelphasen, welche carboxylat- und/oder sulfonsäuregruppenhaltige Polymere aufweisen, ist es besonders bevorzugt, wenn die Menge an Zinksalz in der wasserfreien Gelphase von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, beispielsweise 0,5 Gew.-% gewählt wird.

[0140] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere die partikuläre Phase mindestens einen weiteren Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

[0141] Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, kann von Vorteil sein.

[0142] In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

[0143] Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

[0144] Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitritotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0145] Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0146] Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0147] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0148] Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0149] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder

mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0150] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet. In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0151] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), 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.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0152] Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

[0153] Weitere besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

[0154] Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

[0155] Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0156] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0157] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, 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.

[0158] In bestimmten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevor-

zugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

[0159] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Wasch- oder Reinigungsmitteln und insbesondere in den wenigstens einen gelförmigen Phasen bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

[0160] Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel in der wenigstens einen partikulären und/oder der wenigstens einen gelförmigen Phase vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0161] 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 Subtilinasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0162] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0163] 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 in den Positionen D96L T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

[0164] 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.

[0165] 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 Ansammlungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0166] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0167] Alternativ können die Enzyme für die wenigstens eine partikuläre und/oder die wenigstens eine gelförmige Phase verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe

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

[0168] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0169] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0, 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0170] Neben den bisher angeführten Bestandteilen können die wenigstens eine partikuläre und/oder die wenigstens eine gelförmige Phase des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise anionische, kationische und/oder amphotere Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Lösungsmittel, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe (insbesondere in der wenigstens einen partikulären Phase), Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Perglanzmittel, Konservierungsmittel, antimikrobielle Wirkstoffe (Desinfektionsmittel), pH-Stellmittel in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

[0171] Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten. In einem bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittel ist die wenigstens eine gelförmige Phase frei von Alkanolamin und das Alkanolamin nur in der wenigstens einen partikulären Phase enthalten.

[0172] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt. Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

[0173] Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 5 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® CP 10 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (beispielsweise Sokalan® HP 25 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-77 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise Silwet® L-7608 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878 der Firma Evonik, Essen (Deutschland). Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (beispielsweise Rewopol® CHT 12 der Firma Evonik, Essen (Deutschland)), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz und Acetophosphonsäure. Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

[0174] Ein bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, umfasst vorzugsweise wei-

terhin ein Bleichmittel, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der wenigstens einen partikulären Phase enthalten.

[0175] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

[0176] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetythyldiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0177] Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triaza-cyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyc-lononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$ (mit $OAc = OC(O)CH_3$).

[0178] Beim Einsatz von Benzoessäure, Salicylsäure oder Milchsäure als pH-Regulatoren und/oder PufferSubstanzen können diese Verbindungen die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen beziehungsweise verstärken.

[0179] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst wenigstens eine partikuläre Phase und wenigstens eine gelförmige Phase. Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann somit eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene partikuläre Phasen aufweisen; ebenso kann es eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene gelförmige Phasen aufweisen. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eine partikuläre Phase und eine gelförmige Phase. Besonders bevorzugt umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei partikuläre Phasen und eine gelförmige Phase. Bevorzugt umfasst es zwei partikuläre Phasen und zwei gelförmige Phasen. Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der das Wasch- oder Reinigungsmittel drei partikuläre Phasen und eine oder zwei gelförmige Phasen umfasst.

[0180] Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit der wenigstens einen partikulären Phase zur Gesamtheit der wenigstens einen gelförmigen Phase in der Regel Phase 40:1 bis 2:1, insbesondere 20:1 bis 4:1, bevorzugt 12:1 bis 6:1 beispielsweise 10:1 bis 8:1. Das Gesamtgewicht aller Phase in einer Reinigungsmittelportion kann zwischen 8 und 30 g, insbesondere 10 bis 25 g, bevorzugt 12 bis 21 g, beispielsweise 14 bis 16 g pro Wasch- oder Reinigungsmittelportion betragen. In diesem Gewichtsverhältnis ergibt sich eine gute Konzentration an den jeweiligen Inhaltsstoffen der partikulären beziehungsweise gelförmigen Phase in einem Reinigungsvorgang.

[0181] Erfindungsgemäß grenzen die wenigstens eine partikuläre Phase und die wenigstens eine gelförmige Phase voll- oder teilflächig aneinander. Dabei ist es bevorzugt, dass die beiden Phasen unmittelbar aneinander grenzen.

[0182] Grenzen die wenigstens eine partikuläre Phase und die wenigstens eine gelförmige Phase unmittelbar voll- oder teilflächig aneinander, ist die Stabilität neben einer möglichst kurzen Erstarrungszeit der wenigstens einen gelförmigen Phase wichtig. Stabilität bedeutet hier, dass in der gelförmigen Phase enthaltende Bestandteile nicht in die wenigstens eine partikuläre Phase übertreten, sondern auch nach einer längeren Lagerung die wenigstens eine partikuläre Phase und die gelförmige Phase optisch getrennt voneinander vorliegen und nicht miteinander in Wechselwirkung treten, wie z.B. Diffusion flüssiger Bestandteile von einer in die andere Phase oder Reaktion von Bestandteilen einer Phase mit denen in der anderen Phase. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dies durch eine gelförmige Phase, welche Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, Glycerin, PVOH und wenigstens ein C_3 - bis C_5 -Alkandiol aufweist, ermöglicht werden kann.

[0183] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungs-

mittel dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine gelförmige Phase weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase umfasst. Bevorzugt ist die wenigstens eine gelförmige Phase im Wesentlichen frei von Aniontensiden. Im Wesentlichen frei bedeutet, dass die wenigstens eine gelförmige Phase weniger als 0,05 Gew.-% Aniontensid jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase enthält. Es hat sich in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die Anwesenheit von 1 Gew.-% Aniontensid in der wenigstens einen gelförmigen Phase zu schlechterem Schaumverhalten sowie schlechterem Klarspülverhalten der Gesamtzusammensetzung führt. Weiterhin beeinflussen höhere Mengen an Aniontensiden die Aushärtung negativ.

[0184] Neben den Tensiden kann das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere die wenigstens eine gelförmige Phase, weiterhin Zucker aufweisen. Zucker umfassen erfindungsgemäß Zuckeralkohole, Monosaccharide, Disaccharide sowie Oligosaccharide. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine gelförmige Phase mindestens einen Zuckeralkohol, bevorzugt Mannitol, Isomalt, Lactit, Sorbit, Threitol, Erythrit, Arabitol und Xylitol. Besonders bevorzugt ist Xylitol.

[0185] In einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere die wenigstens eine gelförmige Phase, Disaccharide, insbesondere Saccharose, umfassen. Der Anteil an Saccharose beträgt 0 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gelförmigen Phase. In höheren Mengen löst sich der Zucker nicht vollständig in der gelförmigen Phase und führt zu einer Trübung derselben. Durch den Einsatz von Zucker, insbesondere in einem Anteil von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% wird die Feuchteentwicklung reduziert und damit die Haftung zur wenigstens einen partikulären Phase verbessert.

[0186] Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportion ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0187] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

[0188] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ liegt.

[0189] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0190] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

[0191] Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

[0192] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0193] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0194] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung

M8720, M8630, M8312, M8440, M7062, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Weiter geeignet sind Folien, welche unter der Bezeichnung SH2601, SH2504, SH2707 oder SH2701 von Nippon Gohsei vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0195] Die wasserlösliche Umhüllung weist bevorzugt zumindest teilweise einen Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000, insbesondere solche ausgewählt aus Chininsulfat (Bitterwert = 10.000), Naringin (Bitterwert = 10.000), Saccharoseoctaacetat (Bitterwert = 100.000), Chininhydrochlorid und Mischungen daraus auf. Insbesondere ist die äußere Oberfläche der wasserlöslichen Umhüllung zumindest teilweise mit einem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet. In diesem Zusammenhang ist es insbesondere zu bevorzugen, dass die wasserlösliche Umhüllung zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 % mit dem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet ist. Das Aufbringen des Bitterstoffs mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 kann beispielsweise mittels Bedruckung, Besprühens oder Bestreichung erfolgen.

[0196] Erfindungsgemäß weist die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine kontinuierlich umlaufende Siegelnaht auf, die im Wesentlichen in einer Ebene liegt. Dies ist prozesstechnisch günstig, da für eine Umlaufende Siegelnaht, welche im Wesentlichen in einer Ebene liegt, nur ein einziger Versiegelschritt, ggf. unter Benutzung nur eines einzigen Siegelwerkzeug, notwendig ist. Die kontinuierlich umlaufende Siegelnaht führt zu einem besseren Verschluss gegenüber solchen Umhüllungen mit mehreren Siegelnähten und einer hervorragenden Dichtigkeit der Siegelnaht und damit der Umhüllung selbst. Austreten von Produkt aus der Umhüllung, z.B. auf die Oberfläche der Portion wäre nachteilig, da der Konsument dann mit dem Produkt in Kontakt käme. Genau dies soll aber bei einer Wasch- oder Reinigungsmittelportion mit einer wasserlöslichen Umhüllung möglichst vermieden werden.

[0197] Die wasserlösliche Umhüllung kann bevorzugt aus mindestens 2 Verpackungsteilen hergestellt werden. Bevorzugt sind die mindestens zwei Verpackungsteile wasserlöslich, damit in der Geschirrspülmaschine keine Verpackungsteile zurückbleiben, die dann zu Problemen in der Geschirrspülmaschine führen können. Dabei ist es nicht notwendig, dass die mindestens zwei Verpackungsteile unterschiedlich sind. Sie können bevorzugt aus dem gleichen Material und auf die gleiche Art und Weise hergestellt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie, insbesondere um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie gleicher Zusammensetzung.

[0198] In einer weiteren Ausführungsform können die mindestens zwei Verpackungsteile aus unterschiedlichem Material, z.B. aus unterschiedlichen Folien oder aus Material mit zwei unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. warm- und kaltwasserlösliche Folie) hergestellt sein. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine wasserlösliche Folie und ein anderes Verpackungsteil, welches durch Spritzguss hergestellt wurde, kombiniert werden.

[0199] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie. Insbesondere kann diese plastische Verformung der Folie durch dem Fachmann bekannte Methoden wie Tiefziehen (mit und ohne Anlegen eines Vakuums), Blas- oder Stempelformen hergestellt werden. Insbesondere umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie, die durch Tiefziehen hergestellt wurde. Die wenigstens eine partikuläre Phase und die wenigstens eine gelförmige Phase können innerhalb der wasserlöslichen Umhüllung in beliebiger Kombination zueinander angeordnet sein. So kann eine partikuläre Phase auf oder neben einer gelförmigen Phase angeordnet sein. In dieser Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eine partikuläre Phase und eine gelförmige Phase auf. Es ist auch denkbar, dass eine partikuläre Phase von gelförmigen Phasen umgeben ist. Auch ein Einbetten einer Phase in eine andere ist erfindungsgemäß umfasst. In einer weiteren, besonders bevorzugten Anordnung liegt die gelförmige Phase in gegossener Form, beispielsweise in Form eines Gelkerns vor, der von der partikulären Phase umgeben ist. Es können auch 2 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden sein, die mit der wenigstens einen gelförmigen Phase gefüllt werden. In dieser Ausführungsform umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei gelförmige Phasen, wobei die zwei gelförmigen Phasen unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0200] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind 3, 4, 5 oder 6 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden, die mit einer oder mehreren der gelförmigen Phasen gefüllt werden. Bevorzugt umfassen solche Wasch- oder Reinigungsmittel 3, 4, 5 oder 6 oder mehr gelförmige Phasen, wobei diese gelförmigen Phase die gleiche oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0201] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportion, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Geschirrspülmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr enthält.

[0202] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionen, die ein Produkt mit wenigstens einer partikulären Phase enthält, umfassend:

- a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde; optional enthaltend mindestens einen Steg zur Un-

terteilung des Bodens der Formmulde;

b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;

c) Ausbilden mindestens einer offenen Kammer in der Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;

d) optional Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einer gelförmigen Phase;

e) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einer partikulären Phase;

f) optional Befüllen der offenen Kammer mit mindestens einer weiteren Zusammensetzung;

g) Bereitstellung eines zweiten wasserlöslichen Films als Deckel;

h) Übereinander Bringen der offenen Kammer und des Deckels, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich;

i) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.

[0203] Die Form umfasst mindestens eine Mulde (Formmulde). Die Form kann zum Beispiel als eine einzelne Form oder auch Teil einer Anreihung von Formen in Form eines Laufbands bereitgestellt werden, wie es aus dem Laufbandverfahren und aus dem Trommelverfahren bekannt ist. Die Form umfasst einen Bereich auf dem die Folie aufgelegt werden kann, z.B. einen Siegelbereich der typischerweise um die Öffnung einer Formmulde herum definiert ist. Die Formmulde kann verschiedene Geometrien aufweisen, falls Kanten vorhanden sind, ist es vorteilhaft, dass diese abgerundet sind. Abgerundete Kanten und/oder kuppelförmige Mulden dienen dazu, dass beim Ziehen der Folie in die Mulde, die Folie etwas homogener gezogen wird, und dadurch die Folienstärke insofern gleichmäßig bleibt, und dass keine Bruch-oder-Reißstellen erzeugt werden, was wiederum zu einer stabileren Portionspackung führt.

[0204] Optional, aber gemäß einer besonderen Ausführungsform bevorzugt enthält die Form mindestens eine Formmulde die mindestens einen Steg zur Unterteilung des Bodens der Formmulde aufweist. Dadurch bilden sich ein oder mehrere, bevorzugt 2, 3, 4, 5 oder 6 Ausbuchtungen oder Taschen in der ausgeformten Kammer, die optisch ein positives Erscheinungsbild erzeugen. Insbesondere, wenn nur die Bereiche dieser Ausbuchtungen ganz oder teilweise, bevorzugt fast vollständig mit der/den gelförmigen Phase(n) gefüllt werden, wird dieser Bereich noch einmal deutlich von dem körnigen Gemenge, insbesondere der partikulären Phase getrennt und erzeugt optisch ein besonders gutes Erscheinungsbild.

[0205] Die wasserlösliche Folie kann aus einer Rolle zugeführt werden und auf die Formmulde geführt werden. Die Folie wird auf der Form positioniert und festgehalten. Das Festhalten kann durch Sauglöcher auf der Formfläche, die nicht Teil der Formmulde ist, stattfinden. Die Folie kann aber auch durch mechanische Mittel auf der Form gehalten werden, wie zum Beispiel Klammern. Zum Beispiel, kann die Folie durch einen Stempel, der auf den Siegelbereich drückt, festgehalten werden. Bei den kontinuierlichen Herstellverfahren, wie z.B. Trommelverfahren und Laufbandverfahren, ist es bevorzugt, dass die Geschwindigkeit der Folie an die Geschwindigkeit des aus den Formen gebildetes Laufbandes angepasst ist, damit die Folie nicht unnötig, durch das Festhalten an einer laufenden Form, dünner gezogen wird.

[0206] Nachdem die Folie auf einer Stelle, relativ zur Formmulde, festgehalten wird, wird in dem Formmuldenbereich eine Kammer ausgebildet, indem die Folie mindestens teilweise, an die Formmulde angepasst wird. Die Anpassung wird durch eine elastische und/oder plastische Verformung erzeugt. Vorzugsweise weist die Folienverformung einen größeren plastischen als elastischen Anteil auf. Die Verformung der wasserlöslichen Folie wird z.B. durch Tiefziehen oder mittels geeigneter Stempel erzeugt. Eine bevorzugte Variante ist das Tiefziehen, durch Beaufschlagung von Unterdruck (Formierdruck) in der Formmulde, dazu umfasst die Formmulde vorzugsweise kleine Öffnungen, vorzugsweise im Bodenbereich, die durch entsprechende Leitungen luftdruckmäßig an eine Vakuumpumpe angeschlossen sind.

[0207] In weiteren Schritten wird die offene Kammer nun befüllt. Befüllt meint in diesem Zusammenhang die Einfüllung von Mengen der jeweiligen partikulären oder gelförmigen Phasen bzw. der flüssigen Zusammensetzungen in die offene Kammer. Dabei ist umfasst, dass die offene Kammer durch die Einfüllung bzw. Befüllung mit einer der Zusammensetzungen/Phasen nur zu einem Teil gefüllt wird. Somit bleibt in der offenen Kammer Platz für die Einfüllung weiterer Phasen bzw. Zusammensetzungen.

[0208] Nach dem Ausbilden der offenen Kammer wird in Schritt d) optional, aber bevorzugt diese oder Teilen davon mit der wenigstens einen gelförmigen Phase des Produkts gefüllt. Sobald die wenigstens eine gelförmige Phase erstarrt ist, ggf. nach einer zusätzlichen Zeitspanne, die für die Erstarrung notwendig ist, können dann weitere Produktbestandteile Kammer eingefüllt werden. Dabei kann nach einer ersten gelförmigen Phase in Schritt d) eine oder mehrere weitere

gelförmige Phasen eingefüllt werden.

[0209] Anschließend kann Schritt e) wenigstens eine partikuläre Phase eingefüllt werden, deren Spezifikationen und Zusammensetzungen bereits vorstehend eingehend beschrieben wurden. Dabei ist die wenigstens eine partikuläre Phase gemäß Schritt e) bevorzugt ein Feststoff, umfassend ein körniges Gemenge, insbesondere ist sie partikulär, insbesondere partikulär und rieselfähig.

[0210] Es ist in dem vorstehend genannten Herstellverfahren bevorzugt, dass die offene Kammer, welche wenigstens eine gelförmige und wenigstens eine partikuläre Phase enthält, nicht vollständig mit der/den gelförmigen Phasen gefüllt ist. Dabei kann die Kammer bevorzugt nur zum Teil, bevorzugt nur im unteren Bereich oder nur im Bereich oder kurz oberhalb des Bereichs der durch den optionalen Steg gemäß a) ausgebildeten Ausbuchtungen oder Taschen der Kammer mit der/den gelförmigen Phase(n) gefüllt werden.

[0211] Bei der Füllung mit Produkt wird vorzugsweise die verformte Folie während des Füllens weiterhin in der Mulde gehalten. Zum Beispiel, bei Unterdruckbeaufschlagung wird der Unterdruck erst nach der Versiegelung gebrochen. Wobei der Unterdruck nach dem Ausbilden der Kammer im Verhältnis zu dem Formierdruck, eine geringere Stärke (höherer Druck) aufweisen kann, der nur noch die Haltefunktion erfüllt.

[0212] Es ist wichtig, dass der Siegelbereich frei von Produkt bleibt. Zum Beispiel, falls die Kammer mindestens teilweise elastisch verformt ist, darf diese elastische Verformung nach der Befüllung und vor der Versiegelung nicht derart nachlassen, dass das Produkt über und aus der offenen Kammer fließt und damit den Siegelbereich verunreinigt.

[0213] Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird der Deckel auf der offenen Kammer positioniert, so dass in dem nächsten Schritt der Deckel auf dem Versiegelungsbereich aufgebracht werden kann. Die Position des Deckels bestimmt sich allgemein relativ zur Position der Kammer. Falls die Kammer sich mit einer beweglichen Form in einem Laufband bewegt, muss sich der Deckel gleichermaßen bewegen damit die relative Position zur Kammer gleich bleibt.

[0214] Der Deckel wird dann auf die offene Kammer aufgebracht, welche auf diesem Wege verschlossen wird. Der Kontakt zwischen Deckel und Folie im Versiegelungsbereich schließt somit die Kammer.

[0215] Eine bevorzugte Ausführung der Versiegelung ist eine Stoffverschmelzung zwischen Folie und Deckel, zum Beispiel durch Anlösen der Folie vor dem Aufbringen des Deckels, oder durch Anschmelzen von Folie und/oder Deckel im Versiegelungsbereich. Alternativ, erfolgt die Versiegelung durch Kleben, oder Schweißen.

[0216] Das Positionieren, Aufbringen, und Versiegeln kann entweder in getrennten Schritten oder gleichzeitig stattfinden.

[0217] Die Form kann auch mindestens eine zweite Formmulde umfassen, so, dass durch Verfahrensschritte a) bis d) mindestens zwei offene Kammern erzeugt werden. Die mindestens zwei Kammern werden in derselben Ebene geformt. Es wird bevorzugt, dass der Deckel im Verfahrensschritt h) über die mindestens zwei offenen Kammern positioniert wird und der Deckel im Verfahrensschritt i) auf mindestens beide Kammern zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich aufgebracht wird. Da die mindestens zwei Kammer mit demselben Deckel verbunden sind, bleiben die Kammer in einer bestimmten Position zueinander, im Gegenteil zum Stand der Technik, wo nebeneinander liegende Kammern durch den Steg, der durch die dünnen Folien der Verpackungen geformt ist, verbunden sind. Es ist problemlos möglich, drei, vier, fünf oder mehr Kammern nebeneinander zu gestalten, die mit einer entsprechenden Anzahl gelförmiger Phasen (mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung) gefüllt werden.

[0218] Es wird besonders bevorzugt, dass der Deckel als Teil eines Bandes bereitgestellt wird, durch zuführen/überführen von einem Band das mindestens einen Deckel umfasst. Die Vereinzelung des Deckels kann vor dem Positionieren, nach dem Positionieren aber vor dem Aufbringen, während des Aufbringens, oder nach dem Aufbringen auf die Kammer stattfinden.

[0219] Bei einer Vereinzelung vor dem Positionieren wird der Deckel vorzugsweise ausgestanzt.

[0220] Deckel und Folie können auch gleichzeitig mit dem Versiegeln getrennt werden. Die Vorrichtung die das Versiegeln durch Anschmelzen erzeugt besteht aus mindestens zwei Teilen, das eine ist die Form selber und das weitere Teil ist ein Gegenstempel der von der Deckelseite auf die Form drückt. Dabei ist es bevorzugt, dass beim Versiegelungsschritt der Druck, der während des Versiegeln durch Form und weiteres Teil ausgeübt wird, am Versiegelungsbereich geringer sein muss als der Druck der im Vereinzelungsbereich ausgeübt wird. Dabei umgibt der Vereinzelungsbereich den Versiegelungsbereich.

[0221] Bei einer Vereinzelung nach dem Versiegeln, werden Deckel und Folie alternativ vorzugsweise im gleichen Schritt aus dem Band getrennt und somit die Portionspackungen vereinzelt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind 2, 3, 4, 5 oder 6 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden, die entsprechend mit einer oder mehreren der gelförmigen Phasen gefüllt werden. Bevorzugt umfassen solche Wasch- oder Reinigungsmittel 3, 4, 5 oder 6 oder mehr gelförmige Phasen, wobei diese gelförmigen Phase die gleiche oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0222] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionen wird vor oder nach Schritt e) die Kammer mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung, bevorzugt enthaltend Parfümzubereitungen und/oder Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, befüllt.

[0223] Dies weist Vorteile hinsichtlich der kompakteren und einfacheren Herstellung der mit der flüssigen Zusammensetzung in Kontakt gebrachten partikulären Phasen auf. Dabei kann die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung in die offene Kammer eingefüllt werden, die ggf. die bereits erstarrte wenigstens eine gelförmige Phase enthält, bevor die partikuläre Phase eingefüllt wird.

[0224] Bevorzugte Verfahren beinhalten, dass in Schritt d) nach dem Befüllen der offenen Kammer mit der wenigstens einen gelförmigen Phase sich die gelförmige Phase verfestigt bzw. erstarrt.

[0225] Bevorzugt wird die flüssige Zusammensetzung auf die gemäß Schritt c) eingefüllte gelförmige und bereits erstarrte Phase aufgebracht, damit die Zusammensetzung sich nicht mit der noch nicht verfestigten gelförmigen Phase mischt. Damit wird die wenigstens eine flüssige Zusammensetzung, insbesondere umfassend Parfümzubereitung und/oder mindestens ein Tensid, insbesondere nichtionisches Tensid, durch die darauffolgende Einfüllung der wenigstens einen partikulären Phasen mit dieser in direkten Kontakt gebracht. Die Zusammensetzung kann dann die partikuläre Phase imprägnieren bzw. in diese einziehen.

[0226] Es ist genauso bevorzugt, dass die wenigstens eine partikuläre Phase vor der flüssigen Zusammensetzung (bevorzugt auf die gemäß Schritt c) eingefüllte gelförmige und bereits erstarrte Phase) aufgebracht wird. Anschließend wird dann die wenigstens eine flüssige Phase zumindest teilweise auf die Oberfläche der partikulären Phase aufgebracht und steht somit in direktem Kontakt mit dieser. Die flüssige Zusammensetzung kann so die partikuläre Zusammensetzung imprägnieren bzw. in diese einziehen. Es ergibt sich eine offene Kammer, die kompaktere Zusammensetzungen Wasch- oder Reinigungsmittel enthält.

[0227] In beiden Fällen kann die partikuläre Phase in der offenen Kammer auch durch die Anwendung von Druck kompaktiert werden.

[0228] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die offene Kammer in Schritt f) mit mindestens einer weiteren Zusammensetzung befüllt werden.

[0229] Die weitere Zusammensetzung gemäß Schritt f) kann mindestens eine weitere flüssige Zusammensetzung zur weiteren Imprägnierung sein, als auch mindestens eine weitere partikuläre Phase und/oder mindestens eine weitere gelförmige Phase, wie sie bereits vorstehend beschrieben sind, betreffen. Bevorzugt kann gemäß Schritt f) auch eine sich verfestigende Zusammensetzung eingebracht werden (alternativ oder zusätzlich kann eine solche sich verfestigende Zusammensetzung auch bereits nach Schritt c) eingefügt werden). Als verfestigende Zusammensetzungen eignen sich (neben den bereits erwähnten gelförmigen Phasen) beispielsweise solche Zusammensetzungen wie sie in DE102015213938 A1 oder DE102015213939 A1 offenbart sind. Auf die darin enthaltene Offenbarung wird hiermit vollumfänglich Bezug genommen.

[0230] Gemäß den vorstehend genannten Herstellverfahren können auch Mehrkammerpouches hergestellt werden, die mindestens eine Kammer enthalten, die mindestens eine partikuläre erfindungsgemäße Phase und mindestens eine flüssige Zusammensetzung, insbesondere zusätzlich mindestens eine gelförmige erfindungsgemäße Phase, in direktem Kontakt miteinander umfasst, und darüber hinaus noch mindestens eine weitere, beispielsweise zwei, drei oder mehr weitere separate Kammern aufweisen.

[0231] Für die wenigstens eine partikuläre Phase, umfassend körnige Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere die wenigstens eine partikuläre Phase, gilt das für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weiter oben beschriebene. Hierbei ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine partikuläre Phase partikulär und rieselfähig ist, bevorzugt wie weiter oben beschrieben.

[0232] Für die in den erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende flüssige Zusammensetzungen, gelförmige Phasen sowie partikuläre Phasen gilt ebenfalls das vorstehend zu der Wasch- oder Reinigungsmittelportion genannte, auf das hiermit explizit verwiesen wird. Eine besondere Eignung der vorstehend beschriebenen gelförmigen Phasen für das genannte Verfahren besteht darin, dass die schnellen Erstarrungszeiten der gelförmigen Phasen, insbesondere der Phasen mit PVOH, wenigstens einem mehrwertigen Alkohol und Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol den Schritt des Erstarrens Lassens der gelförmigen Phase(n) sehr stark verkürzen und ggf. sogar unnötig machen, da solche Phasen besonders schnell abkühlen und erstarren, ohne dass eine zusätzliche Kühlung, lange Produktionslinien oder längere Stand- bzw. Wartezeiten notwendig sind.

[0233] In diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen als wenigstens eine gelförmigen Phase 8 bis 22 Gew.-% PVOH, 15 bis 30 Gew.-% 1,3-Propandiol, 30 bis 40 Gew.-% Glycerin, 5 bis 15 Gew.-% Sulfonsäuregruppenhaltiges Polyacrylat-Copolymer, 10-22 Gew.-% Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200-600 g/mol), sowie optional Zinksalze, Angaben in Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der gelförmigen Phase.

[0234] Die gelförmige(n) Phase(n) können je nach Herstellverfahren deutlich ober- bzw. unterhalb der Siegelnahtebene (erstgenanntes Verfahren) oder etwa in Höhe der Siegelnahtebene (letztgenanntes Verfahren) liegen.

[0235] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, wie sie nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

[0236] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, in dem die Oberfläche in an sich bekannter Weise unter Verwendung eines erfindungsge-

mäßigen Reinigungsmittels bearbeitet wird. Insbesondere wird dabei die Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in Kontakt gebracht. Die Reinigung erfolgt dabei insbesondere mit einer Reinigungsmaschine, bevorzugt mit einer Geschirrspülmaschine.

[0237] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung eines Reinigungsmittels zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmaschinen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Waschmittelportion zur maschinellen Reinigung von Wäsche bzw. Textilien.

[0238] Die vorliegende Anmeldung hat in einer bevorzugten Ausführungsform maschinelle Geschirrspülmittel zum Gegenstand. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

[0239] Soweit in der vorliegenden Anmeldung festgehalten ist, dass das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel im ganzen oder in der wenigstens einen partikulären Phase oder in der wenigstens einen gelförmigen Phase oder in der wenigstens einen flüssigen Zusammensetzung etwas umfasst, dann die Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die jeweilige Phase daraus bestehen kann. Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in nicht limitierender Weise beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

[0240] Es wurden erfindungsgemäße Reinigungsmittel hergestellt, die eine feste Phase und eine Gelphase umfassten. Hierbei wurden unterschiedliche Geometrien realisiert. Weiterhin wurden Reinigungsmittel hergestellt, die zwei feste Phasen und eine Gelphase umfassten. Ebenfalls wurden Reinigungsmittel hergestellt, die eine feste Phase sowie 3, 4 und 5 Gelphasen, (gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung) umfassten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase (sofern nichts anderes angegeben).

Tabelle 1: Die festen körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere pulverförmigen und rieselfähigen Phasen wiesen dabei die folgende bevorzugte Zusammensetzung auf:

	Gew.-%
Citrat, Na-Salz	15-20
Phosphonat (z.B. HEDP)	2,5-7,5
MGDA, Na-Salz	0-25
Disilicat, Na-Salz	5-35
Soda	10-25
Silberschutz (z.B. Cystein)	0,0 - 1,0
Percarbonat, Na-Salz	10-15
Bleichkatalysator (bevorzugt Mn-basiert)	0,02-0,5
Bleichaktivator (z.B. TAED)	1-3
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	2,5-10
Polycarboxylat	4 - 10
Kationisches Copolymer	0 - 0,75
Disintegrant - (z.B. Crosslinked PVP)	0 - 1,5
Protease-Zubereitung (tq)	1,5-5
Amylase-Zubereitung (tq)	0,5-3
Parfüm	0,05-0,25
Farbstofflösung	0,0-1

(fortgesetzt)

	Gew.-%
Zn-Salz (z.B. Acetat)	0,1-0,3
Natriumsulfat	0,0 - 10
Wasser	0,0-1,5
pH-Stellmittel (z.B. Citronensäure)	0-1,5
Prozesshilfsmittel	0-5

Tabelle 2: Die dabei eingesetzten Gelphasen hatten die folgende Zusammensetzungen (Angaben jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Gelphase):

	Gew.-%
Wasserlösliches Zink-Salz (bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat)	0,1-2,4
Glyzerin	10-50
Propandiol (bevorzugt 1,3-Propandiol)	10-50
Polycarboxylat Copolymer mit Sulfonsäurehaltigen Gruppen	0 - 30
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	0-40
Polyethylenglykol mittl. Mr 200-600, (beispielsweise PEG 400 (INCI))	8-26
PVOH	8-22
Prozesshilfsmittel	0 - 10
Farbstofflösung	0,0 - 1,5
Misc., weitere Aktivstoffe, organische Lösungsmittel, Parfüm,	Add 100

[0241] Die festen und die Gelphasen konnten beliebig miteinander kombiniert werden. Die räumliche Ausgestaltung der Gelphase, die nach dem Vermischen der Inhaltsstoffe flüssig und innerhalb einer Erstarrungszeit von maximal 10 Minuten formstabil war, wurde durch die räumliche Ausgestaltung der festen Phase sowie durch handelsübliche oder selbst designte Formen vorgegeben. Es wurde eine wasserlösliche Umhüllung in Form eines offenen Pouches durch Tiefziehen einer PVOH-haltigen Folie hergestellt. In diese offene Kavität wurde eine flüssige Zusammensetzung gegossen, welche nach dem Aushärten die Gelphase ergab, darauf wurden festen Phasen in Form eines rieselfähigen Feststoffes in einem Pouch umfassend Polyvinylalkohol eingefüllt. Auf die entstandene partikuläre Oberfläche wurden 1,0 g des flüssigen nichtionischen Tensid Genapol EC 50 dosiert. Der Anteil an nichtionischen Tensiden konnte somit deutlich erhöht werden, ohne andere Phasen zu verändern. Der offene Pouch dann durch Auflegen einer zweiten Folie und Versiegelung mittels Heißsiegelung versiegelt. Die so hergestellten Reinigungsmittelportionen zeichneten sich durch eine ansprechende Ästhetik aus.

Patentansprüche

- Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion, welche mindestens eine Kammer und eine wasserlösliche Umhüllung umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens eine partikuläre Phase umfasst, wobei die mindestens eine partikuläre Phase mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung in direkten Kontakt gebracht wird.
- Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine partikuläre Phase, bevorzugt zum Zeitpunkt der Zugabe, rieselfähig ist.
- Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine flüssige Zusammensetzung Tenside, bevorzugt nichtionische Tenside, und/oder Parfümzubereitungen, umfasst, wobei die flüssige Zusammensetzung bevorzugt wasserarm, insbesondere im wesentlichen wasserfrei ist.

4. Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung zur Gesamtmenge der wenigstens einen partikulären Phase von 1:800 bis 5:1, insbesondere von 1:600 bis 2:1, bevorzugt von 1:500 bis 2:1 beispielsweise von 1:450 bis :1 beträgt und/oder der Gewichtsanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung am Gesamtgewicht der Zusammensetzung gebildet aus der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung und der wenigstens einen partikulären Zusammensetzung 0,0001 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-% beträgt.
5. Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Tensidanteil der mindestens einen flüssigen Zusammensetzung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung, beträgt.
6. Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben der wenigstens einen partikulären Phase sowie der mindestens eine flüssigen Zusammensetzung mindestens eine weitere gelförmige Phase enthalten ist.
7. Wasch- und/oder Reinigungsmittelportion nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die partikuläre Phase mindestens einen weiteren Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buildern, Polymeren, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzymen, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmitteln, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
8. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionen, die ein Produkt mit wenigstens einer partikulären Phase enthält, umfassend:
 - a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde; optional enthaltend mindestens einen Steg zur Unterteilung des Bodens der Formmulde;
 - b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;
 - c) Ausbilden mindestens einer offenen Kammer in der Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;
 - d) optional Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einer gelförmigen Phase
 - e) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einer partikulären Phase;
 - f) optional Befüllen der offenen Kammer mit mindestens einer weiteren Zusammensetzung;
 - g) Bereitstellung eines zweiten wasserlöslichen Films als Deckel;
 - h) Übereinander Bringen der offenen Kammer und des Deckels, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich;
 - i) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.
9. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor oder nach Schritt e) die Kammer mit mindestens einer flüssigen Zusammensetzung, bevorzugt enthaltend Parfümzubereitungen und/oder Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, befüllt wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) nach dem Befüllen der offenen Kammer mit der wenigstens einen gelförmigen Phase sich die gelförmige Phase verfestigt bzw. erstarrt.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt f) die offene Kammer mit mindestens einer weiteren Zusammensetzung, bevorzugt eine sich verfestigenden Zusammensetzung, befüllt wird.
12. Wasch- oder Reinigungsmittelportion, erhältlich nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11.
13. Verwendung einer Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 12 zur maschinellen Reinigung von Geschirr.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 6476

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	WO 2018/138124 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2. August 2018 (2018-08-02) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 20, letzter Absatz - Seite 21, Absatz 1 * * Seite 36, Absatz 2 *	1-13	INV. C11D17/04 C11D17/00 C11D1/66 C11D3/50
X	JP H05 214398 A (KAO CORP) 24. August 1993 (1993-08-24) * das ganze Dokument *	1-5,7, 12,13	
X	EP 3 181 674 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 21. Juni 2017 (2017-06-21) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 14, Zeile 19 - Zeile 53 * * Seite 2, Zeile 33 - Seite 5, letzter Zeile * * Seite 12, Zeile 1 - Zeile 10 *	1-4,7, 12,13	
X	EP 1 517 983 A1 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 30. März 2005 (2005-03-30) * Ansprüche * * Beispiel * * Seite 18, letzter Zeile - Seite 19, Zeile 28 * * Seite 10, Zeile 32 - Seite 15, Zeile 24 *	1-4,7, 12,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
A	WO 2017/013162 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 26. Januar 2017 (2017-01-26) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 24, Absatz 3 *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. September 2019	Prüfer Neys, Patricia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 6476

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-09-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2018138124 A1	02-08-2018	WO 2018138119 A1	02-08-2018
		WO 2018138124 A1	02-08-2018
JP H05214398 A	24-08-1993	JP 2638405 B2	06-08-1997
		JP H05214398 A	24-08-1993
EP 3181674 A1	21-06-2017	CA 3008400 A1	22-06-2017
		EP 3181674 A1	21-06-2017
		US 2017175058 A1	22-06-2017
		WO 2017105854 A1	22-06-2017
EP 1517983 A1	30-03-2005	AT 350461 T	15-01-2007
		AU 2003245920 A1	19-01-2004
		DE 60310936 T2	28-06-2007
		EP 1517983 A1	30-03-2005
		ES 2280763 T3	16-09-2007
		US 2005101501 A1	12-05-2005
		WO 2004003127 A1	08-01-2004
WO 2017013162 A1	26-01-2017	DE 102015213938 A1	26-01-2017
		EP 3325592 A1	30-05-2018
		US 2018142191 A1	24-05-2018
		WO 2017013162 A1	26-01-2017

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 102015213938 A1 [0229]
- DE 102015213939 A1 [0229]