

(19)



(11)

EP 3 670 640 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2020 Patentblatt 2020/26

(51) Int Cl.:
C11D 17/04 ^(2006.01) **C11D 7/26** ^(2006.01)
C11D 7/32 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C11D 3/33 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 3/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19212052.5**

(22) Anmeldetag: **28.11.2019**

(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

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

(72) Erfinder:
 • **Kreis, Michael**
51377 Leverkusen (DE)
 • **Paulus, Thomas**
40597 Düsseldorf (DE)
 • **Doering, Thomas**
41540 Dormagen (DE)

(30) Priorität: **19.12.2018 DE 102018222240**

(54) **REINIGUNGSMITTELPORION FÜR AUTOMATISCHE GESCHIRRSPÜLMASCHINEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens

i) eine Säure und/oder

ii) ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base,

wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten oder einen weiteren verpressten Anteil, wobei ein gegebenenfalls verpresster Anteil B weniger stark verpresst ist als Anteil A. Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Reinigungsmittelportionen. Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine unter Verwendung der Reinigungsmittelportion. Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verwendung der Reinigungsmittelportion zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine und/oder eines Verfahrens unter Verwendung der Reinigungsmittelportion zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine.

EP 3 670 640 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungsmittelportion für automatische Geschirrspülmaschinen, das gegen Kalk- und Fettablagerungen in einer automatischen Geschirrspülmaschine wirksam ist und zusammen mit einem maschinellen Geschirrspülmittel in einem normalen Geschirrspülgang einsetzbar ist, ohne die Reinigungsleistung des Geschirrspülmittels negativ zu beeinflussen, sowie ein Verfahren zum Reinigen und/oder Pflegen einer Geschirrspülmaschine unter Verwendung dieser Reinigungsmittelportion sowie die Verwendung dieser Reinigungsmittelportion und/oder des Verfahrens zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine. Ebenso betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung dieser Reinigungsmittelportion.

[0002] Kalk- und Fettablagerungen in einer automatischen Geschirrspülmaschine, die durch Gebrauch entstehen, werden heutzutage üblicherweise mit speziellen Maschinenpflegemitteln entfernt. Diese speziellen Pflegemittel enthalten Säuren zur Kalkablösung und Tenside zur Fettentfernung. Aufgrund der enthaltenen Säure müssen derartige Pflegemittel aber in einem separaten Programm benutzt werden, da ansonsten die Reinigungsleistung der neutralen bis alkalischen Geschirrspülmittel signifikant herabgesetzt wird und die sauren Mittel sich schädlich auf Dekor und Gläser auswirken können.

[0003] Der Einsatz solcher Pflegemittel erhöht daher den Energie- und Wasserverbrauch. Zudem ist er aufgrund des zusätzlichen Zeitaufwands nicht besonders anwenderfreundlich.

[0004] Es besteht daher Bedarf an Reinigungs- und Pflegemitteln für automatische Geschirrspülmaschinen, die in einem normalen Reinigungszyklus einer Geschirrspülmaschine zusammen mit einem üblichen Geschirrspülmittel eingesetzt werden können ohne dessen Reinigungsleistung negativ zu beeinflussen und dabei eine ausreichende Reinigung und Pflege der Geschirrspülmaschine bewirken. Gleichzeitig sollen diese Reinigungs- und Pflegemittel für den Verbraucher ansprechend gestaltet und leicht anwendbar sein.

[0005] Es wurde überraschend gefunden, dass Reinigungs- und Pflegemittel für die Geschirrspülmaschine, die zwei oder mehr Anteile aufweisen, diese Aufgaben lösen können.

[0006] In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens

- i) eine Säure und/oder
- ii) ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base,

wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten oder einen weiteren verpressten Anteil, wobei ein gegebenenfalls verpresster Anteil B weniger stark verpresst ist als Anteil A.

[0007] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelportionen, umfassend:

- a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde;
- b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;
- c) Ausbilden einer offenen Kammer in der Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;
- d) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einem teilchenförmigen Anteil B gemäß dieser Anmeldung;
- e) optional Erhöhung der Schüttdichte des teilchenförmigen Anteils B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B;
- f) optional Erzeugung einer Mulde in Anteil B;
- g) Befüllen der offenen Kammer und/oder der Mulde in Anteil B mit einem Anteil A gemäß dieser Anmeldung;
- h) Bereitstellung einer zweiten wasserlöslichen Folie als Deckel;
- i) Übereinander Bringen der offenen Kammer und des Deckels, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich;

j) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.

[0008] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine unter Verwendung der beanspruchten Reinigungsmittelportion, wobei die Reinigungsmittelportion zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird.

[0009] Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verwendung der beanspruchten Reinigungsmittelportion zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine und/oder eines Verfahrens zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine unter Verwendung der beanspruchten Reinigungsmittelportion zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine.

[0010] "Mindestens zwei", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr. "Mindestens ein", wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

[0011] Die in dieser Anmeldung genannten Angaben in Gew.-% beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt, auf den Aktivstoffgehalt in g bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung in g.

[0012] "Normaler Reinigungszyklus", wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein Programm zum Reinigen von Spülgut (Geschirr) einer automatischen Geschirrspülmaschine. Ein solcher Reinigungszyklus kann einen oder mehrere Vorspülgänge, einen oder mehrere Hauptspülgänge und einen oder mehrere Klarspül- bzw. Trocknungsgänge umfassen. Ein solcher Reinigungszyklus beinhaltet das automatische Reinigen/Spülen von verschmutztem Spülgut bzw. Geschirr.

[0013] 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.

[0014] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Mitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne Weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt.

[0015] In einem Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens

- i) eine Säure und/oder
- ii) ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base,

wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten Anteil.

[0016] Der mindestens eine nicht verpresster Anteil B, so er denn in der Zusammensetzung vorhanden ist, kann in verschiedener Ausgestaltung vorliegen. Beispielsweise, ohne jedoch andere Möglichkeiten auszuschließen, seien hier Flüssigkeiten, Gele, Pulver sowie weitere partikelförmige Gemische genannt. Sollte mindestens ein nicht verpresster Anteil B in der Zusammensetzung enthalten sein, so ist es bevorzugt, dass es sich dabei um eine pulverförmige und/oder granuläre Zusammensetzung handelt, besonders bevorzugt um eine Pulvermischung.

[0017] In einem anderen Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens

- i) eine Säure und/oder
- ii) ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base,

wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen weiteren verpressten Anteil, wobei der verpresster Anteil B weniger stark verpresst ist als Anteil A.

[0018] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein stellen beide Aspekte dieser Erfindung sicher, dass sich der Anteil A verzögert gegenüber dem Anteil B löst.

[0019] Die Formulierung "verpresste Anteile" schließt kompaktierte, komprimierte und/oder verdichtete Anteile mit ein.

[0020] Es ist bevorzugt, dass Anteil A mit mindestens 8 kN/cm², besonders bevorzugt mit mindestens 10 kN/cm², insbesondere mit mindestens 12 kN/cm² verpresst wurde. Am stärksten bevorzugt ist, dass Anteil A mit 12 bis 25 kN/cm² verpresst wurde.

[0021] Es ist ebenfalls bevorzugt, dass ein Anteil B, sollte er in verpresster bzw. verdichteter Form in der Reinigungsmittelportion enthalten sein, um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, verdichtet wurde, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B.

[0022] Ein bevorzugter Gegenstand ist daher eine beanspruchte Reinigungsmittelportion, wobei die Zusammensetzung mindestens einen verpressten Anteil A und mindestens einen verdichteten Anteil B aufweist und wobei mindestens ein verdichteter Anteil B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, verdichtet wurde, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B.

[0023] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist daher eine beanspruchte Reinigungsmittelportion, wobei die Zusammensetzung mindestens einen stärker verpressten Anteil A und mindestens einen weniger stark verpressten Anteil B aufweist und wobei mindestens ein Anteil A mit mindestens 8 kN/cm², besonders bevorzugt mit mindestens 10 kN/cm², insbesondere mit mindestens 12 kN/cm², beispielsweise mit 12 bis 25 kN/cm², verpresst wurde.

[0024] Noch ein weiterer bevorzugter Gegenstand daher ist eine beanspruchte Reinigungsmittelportion, wobei die Zusammensetzung mindestens einen verpressten Anteil A und mindestens einen weniger stark verpressten Anteil B aufweist und wobei mindestens ein verdichteter Anteil B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, verdichtet wurde, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B und mindestens ein stärker verpresster Anteil A mit mindestens 8 kN/cm², besonders bevorzugt mit mindestens 10 kN/cm², insbesondere mit mindestens 12 kN/cm², beispielsweise mit 12 bis 25 kN/cm², verpresst wurde.

[0025] Die hierin beschriebenen Reinigungs- und Pflegezusammensetzungen enthalten pH-Regulatoren in Form mindestens einer Säure und/oder mindestens eines Puffersystems, das mindestens eine Säure und mindestens eine Base enthält. Generell sind als Säuren Polycarbonsäuren geeignet, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Oxalsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrioltriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Entsprechende Puffersysteme können eine oder mehrere der genannten Säuren sowie die jeweilige(n) korrespondierende(n) Base(n) sowie weitere Basen enthalten. Bevorzugt einsetzbar ist Zitronensäure bzw. ein Puffersystem aus Zitronensäure und Citrat.

[0026] Vertreter der Aminocarbonsäuren schließen Asparaginsäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA) sowie Glutamindiessigsäure (GLDA) oder Ethylendiamindiessigsäure ein. Ebenfalls geeignet sind Iminodibernsteinsäure (IDS) und Iminodiessigsäure (IDA). Es ist allerdings bevorzugt, dass die eingesetzten Säuren keine Aminocarbonsäuren sind.

[0027] Geeignete Basen sind alle im Stand der Technik für Geschirrspülmittel bekannten Basen. Es ist allerdings bevorzugt, dass in dem Puffersystem aus Säure und Base, die zu der Säure korrespondierende Base eingesetzt wird, d.h. beispielsweise Citrat wenn als Säure Zitronensäure verwendet wird. Vorzugsweise werden daher organische Säuren und ihre korrespondierenden Basen eingesetzt. Zusätzlich einsetzbare Basen sind insbesondere Carbonate und Silikate, welche unter den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen weiter beschrieben werden, auch der Einsatz von Acetaten ist möglich.

[0028] Die eingesetzten Säuren und ggf. auch Basen sind vorzugsweise bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) fest und können vorzugsweise in Form eines Pulvers, feinkristallin oder in Form eines Granulats eingesetzt werden.

[0029] Es ist weiterhin bevorzugt, dass (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.

[0030] Daher ist ein weiterer bevorzugter Gegenstand eine Reinigungsmittelportion, wobei (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.

[0031] Es ist bevorzugt, dass die Menge an Säure aus i und/oder ii) in einer Menge vorhanden ist, die dafür geeignet ist, kalkhaltige Verschmutzungen in der Geschirrspülmaschine zu verringern oder zu beseitigen.

[0032] Es ist daher bevorzugt, dass die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Zusammensetzung, in der Zusammensetzung enthalten ist.

[0033] Es ist daher außerdem bevorzugt, dass die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 4 bis 7 g/job oder 5 bis 8 g/job beträgt.

[0034] Es ist daher ebenfalls bevorzugt, dass die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35

EP 3 670 640 A1

Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten ist, und die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) in der Gesamtzusammensetzung 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 4 bis 7 g/job oder 5 bis 8 g/job beträgt.

[0035] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist, und/oder die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) in der Gesamtzusammensetzung 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 4 bis 10 g/job, beispielsweise 7 bis 9 g/job beträgt.

[0036] Dabei sind diese Mengenangaben jeweils auf die (kristall-)wasserfreie Form bezogen.

[0037] Ist mindestens ein Puffersystem ii) in der Zusammensetzung enthalten, so ist es bevorzugt, dass die zu der Säure korrespondierende Base eingesetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass die Gesamtmengen an Säure und Base in dem Puffersystem so gewählt werden müssen, dass der gewünschte pH-Bereich erzielt wird. Dies gilt sowohl für den pH-Bereich, der durch das Auflösen der Säure erreicht wird, als auch für den pH-Bereich, der durch das Auflösen des Puffersystems erreicht wird sowie für den pH-Bereich, der durch das Auflösen der Gesamtzusammensetzung erhalten wird. Bevorzugt für den weiteren Verlauf des Spülgangs und dessen Wirkung ist es, wenn durch das vollständige Auflösen der beanspruchten Zusammensetzung ein pH Wert von 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 3,0 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,0 bis 5,7, in der vorhandenen Spülflotte vor Dosierung des maschinellen Geschirrspülmittels erreicht wird.

[0038] Es ist bevorzugt, dass die Säure aus i) oder ii) möglichst schnell zur Reinigung und Pflege der Geschirrspülmaschine zur Verfügung steht. Um dies zu gewährleisten ist es bevorzugt, dass 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, am stärksten bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, der Säure aus i) oder ii) in mindestens einem Anteil B enthalten sind, bezogen auf die Menge an Säure in der Zusammensetzung.

[0039] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die Säure aus i) und/oder ii) in mindestens einem weniger stark verpressten Anteil B enthalten ist, bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, am stärksten bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Säure in der Gesamtzusammensetzung.

[0040] Falls ein Puffersystem ii) in der Zusammensetzung enthalten ist, so ist es eine bevorzugte Ausführungsform, dass die mindestens eine Base, die in diesem Puffersystem enthalten ist, zu 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 60 bis 69 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung.

[0041] Falls ein Puffersystem ii) in der Zusammensetzung enthalten ist, so ist es eine weitere bevorzugte Ausführungsform, dass die mindestens eine Base, die in diesem Puffersystem enthalten ist, zu höchstens 30 Gew.-%, bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, insbesondere höchstens 5 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung.

[0042] Falls ein Puffersystem ii) in der Zusammensetzung enthalten ist, so ist es eine weitere bevorzugte Ausführungsform, dass die mindestens eine Base, die in diesem Puffersystem enthalten ist, zu höchstens 3 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung, insbesondere ist die Base in keinem Anteil in einem Anteil B enthalten.

[0043] Dementsprechend ist es in einer Ausführungsform bevorzugt, wenn 25 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, insbesondere 31 bis 40 Gew.-% der Base des Puffersystems, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung, in mindestens einem Anteil A der Zusammensetzung enthalten sind.

[0044] Dementsprechend ist es in einer weiteren Ausführungsform bevorzugt, wenn mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-% der Base des Puffersystems, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung, in mindestens einem Anteil A der Zusammensetzung enthalten sind.

[0045] Dementsprechend ist es in einer weiteren Ausführungsform bevorzugt, wenn mindestens 97 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, der Base des Puffersystems, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung, in mindestens einem Anteil A der Zusammensetzung enthalten sind, insbesondere wenn die Base des Puffersystems ii) vollständig in mindestens einem Anteil A enthalten ist.

[0046] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die mindestens eine Base des Puffersystems ii) zu 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 60 bis 69 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Gesamtzusammensetzung.

[0047] Dabei sind diese Mengenangaben jeweils auf die (kristall-)wasserfreie Form bezogen.

[0048] Es ist bevorzugt, dass die zur Kalklösung nötigen Aktivstoffe der Zusammensetzung möglichst schnell aufgelöst werden und so vor dem Zudosieren des maschinellen Geschirrspülmittels ihre Wirkung entfalten können.

[0049] Es ist daher bevorzugt, dass die Säure möglichst schnell freigesetzt wird, um eine saure Spülflotte zu erhalten. Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die Zeit bis zur vollständigen Freisetzung der Säure einer Reinigungsmittelportion mit einer Masse von 20 g in 1 L Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren (in einem 2 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 12 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 6 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe

EP 3 670 640 A1

von 3 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) 0,1 bis 15 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Minuten, beträgt.

[0050] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die Zeit bis zur vollständigen Freisetzung der Säure von 20 g beanspruchter Zusammensetzung in 1 L Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren (in einem 2 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 12 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 6 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) 0,1 bis 15 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 5 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Minuten, beträgt.

[0051] Aus dem gleichen Grund ist es weiterhin bevorzugt, dass sich die Reinigungsmittelportion in einer 100-fachen Menge an Wasser, bezogen auf das Gewicht der Reinigungsmittelportion, derartig auflöst, dass nach 1 min Rühren (in einem 3 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 13,5 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 7 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3,5 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) bei Raumtemperatur eine Lösung mit einem pH-Wert von 3 bis 6,5, bevorzugt von 4 bis 6, erhalten wird.

[0052] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei sich die Reinigungsmittelportion in einer 100-fachen Menge an Wasser, bezogen auf das Gewicht der Reinigungsmittelportion, derartig auflöst, dass nach 1 min Rühren (in einem 3 Liter-Becherglas mit einem Durchmesser von 13,5 cm mit einem Propellerrührer mit einem Durchmesser von 7 cm (Flügel des Rührers in einer Höhe von 3,5 cm oberhalb des Bodens des Becherglases) bei 200 rpm) bei Raumtemperatur eine Lösung mit einem pH-Wert von 3 bis 6,5, bevorzugt von 4 bis 6, erhalten wird.

[0053] Um zusätzlich zu einer Kalkentfernung oder-Verminderung ebenfalls eine Entfernung oder Verminderung von Fettansammlungen zu erleichtern, ist es bevorzugt, wenn mindestens ein nichtionisches Tensid in der Zusammensetzung enthalten ist. Es ist bevorzugt, dass eine Mischung aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden in der Zusammensetzung eingesetzt wird.

[0054] Ein in den hierin beschriebenen Reinigungs- und/oder Pflegemitteln einsetzbares nichtionische Tensid kann jedes der dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside sein. In bevorzugten Ausführungsformen werden allerdings nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole verwendet. Eine Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettalkohole.

[0055] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen werden daher ein Fettalkoholalkoxyolat, insbesondere ein Fettalkoholethoxyolat, eingesetzt. Insbesondere sind nicht endgruppenverschlossene Fettalkoholalkoxyolate bevorzugt.

[0056] In bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxyolat die Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24, insbesondere 14 bis 20, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 10 bis 50, insbesondere 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

[0057] In besonders bevorzugten Ausführungsformen hat das Fettalkoholethoxyolat die Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist.

[0058] In einer Ausführungsform ist die Alkylgruppe R^1 eine lineare, vorzugsweise unsubstituierte, Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen.

[0059] Das Fettalkoholalkoxyolat, bevorzugt das Fettalkoholethoxyolat, insbesondere das Fettalkoholethoxyolat der genannten Formeln kann in dem Pflegemittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Pflegemittel enthalten sein. Derartige Mengen sind bevorzugt, um eine ausreichende Fettlösung und -entfernung zu gewährleisten.

[0060] Es ist bevorzugt, dass ein in den hierin beschriebenen Reinigungs- und/oder Pflegemitteln einsetzbares nichtionische Tensid in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job in der Zusammensetzung enthalten ist.

[0061] Es ist dabei besonders bevorzugt, dass ein Fettalkoholethoxyolat der Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 12 bis 24, insbesondere 14 bis 20, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 10 bis 50, insbesondere 20 bis 30,

EP 3 670 640 A1

vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist; in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job in der Zusammensetzung enthalten ist.

[0062] Es ist dabei besonders bevorzugt, dass ein Fettalkoholethoxylat der Formel



wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist; in einer absoluten Menge von 0,1 bis 4 g/job, vorzugsweise 1 bis 3 g/job, insbesondere 1,2 bis 2,2 g/job, beispielsweise 1,5 g/job in der Zusammensetzung enthalten ist.

[0063] Das nichtionische Tensid ist vorzugsweise ein bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) festes Fettalkoholethoxylat und kann vorzugsweise in Form eines Pulvers oder Granulats eingesetzt werden.

[0064] Als nichtionisches Tensid eignet sich außerdem ein Fettalkoholalkoxyolat der Formel



wobei R^2 für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 8 bis 16 C-Atomen steht; R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht; jedes A unabhängig für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2-$ und $-CH_2-CH(CH_3)-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ steht, wobei mindestens ein A $-CH_2CH_2-$ und mindestens ein A $-CH_2-CH(CH_3)-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ ist; und w für eine ganze Zahl von 2 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30, steht.

[0065] In verschiedenen Ausführungsformen beträgt das Verhältnis der Ethylenoxid-Einheiten und der höheren Alkyl-ethylenoxid-Einheiten in dem Fettalkoholalkoxyolat der Formel 12:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 2:1, insbesondere 6:1 bis 3:1. Besonders bevorzugt sind solche Fettalkoholalkoxyolate der Formel, bei denen R^2 eine lineare Alkylgruppe mit 12-16 C-Atomen sowie $R^3=H$ und $w=10$ bis 30 ist.

[0066] Das Fettalkoholalkoxyolat dieser Formel kann in der Zusammensetzung insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Zusammensetzung enthalten sein. Die absolute Menge des Fettalkoholalkoxyolats dieser Formel in der Zusammensetzung kann insbesondere 0,001 bis 3 g/job, vorzugsweise 0,01 bis 1 g/job, noch bevorzugter 0,1 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt 0,2 g/job betragen.

[0067] Als nichtionische Tenside eignen sich außerdem beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären linearen 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 Glykose-Einheit 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.

[0068] Eine weitere Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

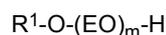
[0069] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0070] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0071] Schließlich können auch weitere schwachschäumende nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole eingesetzt werden.

[0072] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die Zusammensetzung nichtionisches Tensid enthält, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 17 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung. Außerdem ist es bevorzugt, dass Mischungen verschiedener nichtionischer Tenside eingesetzt werden.

[0073] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand ist demnach eine Reinigungsmittelportion, wobei die Zusammensetzung nichtionisches Tensid enthält, wobei es sich bei dem nichtionischen Tensid um ein Fettalkoholethoxylat der Formel



handelt, wobei R^1 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 16 bis 18 C-Atomen ist; EO eine Ethylenoxid-Einheit ist; und m 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 27, insbesondere 25 ist, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 16 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 6 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung.

[0074] Die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportionen können weitere Bestandteile,

bevorzugt mindestens einen weiteren Bestandteil, enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Verdickern, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern, bevorzugt ein oder mehrere Polymere.

5 **[0075]** Bevorzugte anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobornsteinsäureester), insbesondere Sulfobornsteinsäuremono- und -di-Alkylester mit 8 bis 18 C-Atomen, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

10 **[0076]** Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Kalium- oder Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

15 **[0077]** Zu den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, organische Cobuilder und Silikate.

[0078] Möglich ist beispielsweise der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat. Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, können in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung in der Zusammensetzung enthalten sein.

[0079] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale und Dextrine zu nennen.

20 **[0080]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen.

[0081] Bei einem möglichen Einsatz der genannten Gerüststoffe in der Zusammensetzung und/oder in der Reinigungsmittelportion ist deren Einfluss auf das gegebenenfalls vorhandene Puffersystem zu beachten.

30 **[0082]** Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0083] Es können sowohl Homopolymere als auch Copolymere sowie Terpolymere eingesetzt werden, auch komplexere Polymertypen sind möglich. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate und/oder Copolymere und/oder Terpolymere, enthaltend Acrylatmonomere, 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 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0084] 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.

[0085] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

40 **[0086]** Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0087] 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, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12

Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

[0088] 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 R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ und $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

[0089] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure enthalten sein.

[0090] 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.

[0091] 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 $g \cdot mol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $g \cdot mol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $g \cdot mol^{-1}$ aufweisen.

[0092] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer.

[0093] Besonders bevorzugt kann ein anionisches Copolymer in einer Ausführungsform enthalten sein, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

eingesetzt wird.

[0094] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-CH_2-$, $-C(O)O-$ und $-C(O)-NH-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0095] 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-methylpropansulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

[0096] Polyacrylat-haltige Polymere können in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,8 bis 3 Gew.-% oder 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusam-

mensetzung, in der Zusammensetzung enthalten sein. Dabei können auch Mischungen von verschiedenen Polymeren eingesetzt werden.

[0097] Die Mittel können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ enthalten, 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. In bevorzugten Mitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 7 Gew.-% und insbesondere unterhalb 5 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der Reinigungsportion enthalten Silikat als Gerüststoff. Ganz besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten Silikat in dem angegebenen Mengenbereich in Anteil A, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Weiterhin ist es dabei bevorzugt, dass die Menge an Silikat, bezogen auf die Masse des Anteils A, zwischen 5 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 25 Gew.-% beträgt.

[0098] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

[0099] In bevorzugten Ausführungsformen ist die Reinigungsportion und/oder die Zusammensetzung phosphat- und/oder phosphonatfrei. "Phosphatfrei" und "phosphonatfrei", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die betreffende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphaten bzw. Phosphonaten ist, d.h. insbesondere Phosphate bzw. Phosphonate in Mengen kleiner als 0,1 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,01 Gew.-% bezogen auf die Gesamtportion enthält. Bevorzugt ist, dass eine Gesamtmenge an Phosphor von 0,3 g pro Job vorzugsweise 0,03 g nicht überschritten wird.

[0100] Daher ist ein weiterer bevorzugter Gegenstand eine Reinigungsportion, wobei die Reinigungsportion phosphat- und/oder phosphonatfrei ist.

[0101] In möglichen weiteren Ausführungsformen kann das Mittel bleichmittelhaltig oder bleichmittelfrei sein. Es ist eine bevorzugte Ausführungsform, wenn ein Bleichmittel im Mittel enthalten ist, besonders bevorzugt in Anteil A, insbesondere bevorzugt ausschließlich in Anteil A. Ein bevorzugtes Bleichmittel ist ein Alkalimetallpercarbonat, bevorzugt Natriumpercarbonat. In diesen bevorzugten Ausführungsformen kann ein Bleichmittel, bevorzugt Natriumpercarbonat, in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% oder 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Anteils A, in Anteil A enthalten sein.

[0102] Es ist ein weiterer bevorzugter Gegenstand, dass die zuvor beschriebenen Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine in einem normalen Reinigungszyklus, der zur Reinigung von Spülgut, insbesondere schmutzigem Geschirr durchgeführt wird, in welchem ebenfalls ein Maschinengeschirrspülmittel eingesetzt wird, eingesetzt werden kann.

[0103] Es ist möglich, die beanspruchte Reinigungsportion derart zusammen zu stellen, dass im Vorspülgang zunächst eine saure Spülflotte erhalten wird. Im Folgenden kann, beispielsweise falls in der Zusammensetzung ein Puffersystem enthalten ist, der pH-Wert der Spülflotte durch ein voranschreitendes Auflösen der Zusammensetzung erhöht werden. Bevorzugt für den weiteren Verlauf des Spülgangs ist es, wenn durch das vollständige Auflösen der beanspruchten Zusammensetzung ein pH Wert von 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 3,0 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,6 bis 5,7, in der vorhandenen Spülflotte vor Dosierung des maschinellen Geschirrspülmittels erreicht wird.

[0104] Die Konfektionierung hierin beschriebener Reinigungsportionen und/oder Pflegemittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Der mindestens eine Anteil B kann in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver und Granulate. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen.

[0105] In bevorzugten Ausführungsformen liegt das Pflegemittel in einer Angebotsform vor, in der sowohl mindestens ein Anteil A und mindestens ein Anteil B fest sind. "Fest" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Anteile bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) in fester Form vorliegt. In verschiedenen Ausführungsformen liegt ein optional vorhandenes Tensid und/oder die mindestens eine Säure bzw. das Puffersystem bei 25°C (Druck 1013 mbar) im festen Zustand, beispielsweise als Pulver oder Granulat, vor und mindert - verarbeitet mit den weiteren Bestandteilen des festen Pflegemittels - nicht die Rieselfähigkeit des produzierten Pflegemittels und kann daher in beliebigen Mengen eingearbeitet werden.

[0106] Um dem Verbraucher die Anwendung zu erleichtern und um eine richtige Dosierung sicher zu stellen, liegt die Zusammensetzung in vorportionierter Form vor. Dabei kann es sich um jede mögliche Form der Konfektionierung, die im Einklang mit den genannten Bedingungen steht, handeln. Bevorzugt sind Zusammensetzungen, die beispielsweise

in Form einer mehrphasigen Tablette oder eines mehrphasigen Pouches vorliegen. Sowohl in mehrphasigen Tabletten wie auch in mehrphasigen Pouches können die verschiedenen Phasen sowohl übereinander wie auch nebeneinander oder gleichzeitig über- und nebeneinander vorliegen.

[0107] Um die Anwendung zu erleichtern, liegt die Zusammensetzung in einer wasserlöslichen Umhüllung vor. Es ist besonders bevorzugt, wenn es sich bei der wasserlöslichen Verpackung um eine Polyvinylalkohol-haltige Folie handelt.

[0108] 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.

[0109] 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.

[0110] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymer, 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.

[0111] 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.

[0112] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0113] Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymer neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0114] 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.

[0115] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0116] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Zusammensetzung in einer Menge von 10 bis 30 g/job, bevorzugt 13 bis 23 g/job, insbesondere 15 bis 21 g/job eingesetzt wird.

[0117] Die Zusammensetzung kann derart konfektioniert sein, dass der mindestens eine Anteil A und der mindestens eine Anteil B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:10, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:8, insbesondere von 1:3 bis 1:7, beispielsweise von 1:4 bis 1:6, bezogen auf die jeweiligen Mengen der Anteile A bzw. B, in der Zusammensetzung vorliegen.

[0118] Eine bevorzugte Ausführungsform ist eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base, wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten oder einen weiteren verpressten Anteil, wobei ein gegebenenfalls verpresster Anteil B weniger stark verpresst ist als Anteil A

und wobei mindestens ein verdichteter Anteil B um 10 bis 45 %, bevorzugt um 15 bis 40 %, verdichtet wurde, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B und mindestens ein stärker verpresster Anteil A mit mindestens 8 kN/cm², besonders bevorzugt mit mindestens 10 kN/cm², insbesondere mit mindestens 12 kN/cm², beispielsweise mit 12 bis 25 kN/cm², verpresst wurde und wobei die mindestens eine Base, die in diesem Puffersystem enthalten ist, zu 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 60 bis 69 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung und wobei die Zusammensetzung nichtionisches Tensid enthält, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 17 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung und wobei die Zusammensetzung in einer Menge von 10 bis 30 g/job, bevorzugt 13 bis 23 g/job, insbesondere 15 bis 21

g/job eingesetzt wird.

[0119] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist eine Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base,

wobei die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten Anteil und

wobei die mindestens eine Base, die in diesem Puffersystem enthalten ist, zu 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 60 bis 69 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Zusammensetzung und

wobei die Zusammensetzung nichtionisches Tensid enthält, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 17 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung und

wobei die Zusammensetzung in einer Menge von 10 bis 30 g/job, bevorzugt 13 bis 23 g/job, insbesondere 15 bis 21 g/job eingesetzt wird.

[0120] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelportionen, umfassend:

a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde;

b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;

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

d) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einem teilchenförmigen Anteil B gemäß dieser Anmeldung;

e) optional Erhöhung der Schüttdichte des teilchenförmigen Anteils B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B;

f) optional Erzeugung einer Mulde in Anteil B;

g) Befüllen der offenen Kammer und/oder der Mulde in Anteil B mit mindestens einem Anteil A gemäß dieser Anmeldung;

h) Bereitstellung einer zweiten wasserlöslichen Folie als Deckel;

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

j) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] 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.

[0124] Nach dem Ausbilden der offenen Kammer wird diese oder Teilen davon in Schritt d) mit wenigstens einem teilchenförmigen Anteil B gefüllt. Nachfolgend kann der teilchenförmige Anteil in einem optionalen Schritt e) verdichtet werden. Dabei ist es bevorzugt, wenn der teilchenförmige Anteil B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, verdichtet wird, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B. In einer Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Verfahren einen Schritt e) umfasst.

[0125] Gleichzeitig mit oder nachfolgend oder auslassend dem/den optionalen Schritt e) kann in einem Schritt f) eine Erzeugung einer Mulde in dem teilchenförmigen Anteil B oder dem verdichteten Anteil B oder dem in der Verdichtung befindlichen Anteil B erfolgen. In einer Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Verfahren sowohl einen Schritt e) als auch einen Schritt f) umfasst, besonders bevorzugt ist es, wenn diese Schritte gleichzeitig stattfinden.

[0126] Der Schritt g) umfasst das Befüllen der offenen Kammer und/oder der optionalen Mulde in dem teilchenförmigen Anteil B mit mindestens einem Anteil A. Dabei ist es möglich, dass der Anteil A in der optionalen Mulde oder auf der teilchenförmigen Zusammensetzung B befestigt wird, beispielsweise durch Kleben. In einer bevorzugten Ausführungsform wird auf eine Befestigung des mindestens einen Anteils A in diesem Schritt verzichtet.

[0127] Neben dem bzw. den bereits beschriebenen Verfahren ist eine mögliche andere Ausführungsform ein Verfahren, in welchem die Anteile A und B in anderer Reihenfolge in die offene Kammer eingebracht werden.

[0128] Eine mögliche Ausführungsform ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelportionen, umfassend:

- a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde;
- b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;
- c) Ausbilden einer offenen Kammer in der Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;
- d) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einem Anteil A gemäß dieser Anmeldung;
- e) Befüllen der offenen Kammer mit mindestens einem teilchenförmigen Anteil B gemäß dieser Anmeldung;
- f) optional Erhöhung der Schüttdichte des teilchenförmigen Anteils B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B;
- g) optional Erzeugung einer Mulde in Anteil B;
- h) optional Befüllen der offenen Kammer und/oder der Mulde in Anteil B mit einem weiteren Anteil A gemäß dieser Anmeldung
- i) Bereitstellung einer zweiten wasserlöslichen Folie als Deckel;
- j) Übereinander Bringen der offenen Kammer und des Deckels, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich;
- k) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.

[0129] 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.

[0130] Die Kammer wird durch die Einbringung vom mindestens einem Anteil A und mindestens einem Anteil B gefüllt, insbesondere durch solche, die so vorstehend als erfindungsgemäß beschrieben sind.

[0131] 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.

[0132] 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. **[0133]** 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. 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.

[0134] Das Positionieren, Aufbringen, und Versiegeln kann entweder in getrennten Schritten oder gleichzeitig stattfinden.

[0135] 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.

[0136] Bei einer Vereinzelung vor dem Positionieren wird der Deckel vorzugsweise ausgestanzt. 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.

[0137] Bei einer Vereinzelung nach dem Versiegeln, werden Deckel und Folie alternativ vorzugsweise im gleichen Schritt aus dem Band getrennt und somit die Portionspackungen vereinzelt.

[0138] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine unter Verwendung der beanspruchten Reinigungsmittelportion, wobei die Reinigungsmittelportion zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird.

[0139] Bevorzugt für den weiteren Verlauf des Spülgangs und dessen Wirkung ist es, wenn durch das vollständige Auflösen der beanspruchten Zusammensetzung ein pH Wert von 3,0 bis 7,0, besonders bevorzugt von 3,0 bis 6,5, ganz besonders bevorzugt von 4,6 bis 5,7, in der vorhandenen Spülflotte vor Dosierung des maschinellen Geschirrspülmittels erreicht wird.

[0140] Dabei bedeutet dosieren oder eindosieren in den Innenraum der Geschirrspülmaschine, dass die Reinigungsmittelportion oder das maschinelle Geschirrspülmittel in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gelangt, beispielweise durch händisches Einlegen, durch das ggf. programmkontrollierte Öffnen der Dosierklappe und/oder durch das automatische Zufügen aus einer automatischen Dosiervorrichtung. Dabei ist es möglich, dass die Reinigungsmittelportion oder das maschinelle Geschirrspülmittel sofort oder erst nach einer Zeitdauer vollständig in der Spülflotte zu Reinigungs- und/oder Pflegezwecken zur Verfügung steht. Dies ist abhängig von der Auflösengeschwindigkeit und damit von der Art, Zusammensetzung und Beschaffenheit des Mittels oder der Zusammensetzung. Der Auflöseprozess ist nach der hier gegebenen Definition nicht Teil des Dosierens oder Eindosierens. Auch der Auflöseprozess einer gegebenenfalls vorhandenen wasserlöslichen Umhüllung, beispielsweise einer Folie, ist nicht Teil des Dosierens oder Eindosierens der Reinigungsmittelportion oder des maschinellen Geschirrspülmittels.

[0141] Eine Dosierung zu Beginn des Reinigungszyklus kann ermöglichen, dass die Zusammensetzung der Reinigungsmittelportion bereits im Vorspülgang und/oder zu Beginn des Hauptspülgangs zur Reinigung und/oder Pflege der Geschirrspülmaschine beiträgt. Eine erst nachfolgende Dosierung eines maschinellen Geschirrspülmittels kann dazu beitragen, die zur Reinigung und/oder Pflege der Geschirrspülmaschine notwendigen Bedingungen aufrecht zu erhalten.

[0142] Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird die Zusammensetzung in der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportion in nicht limitierender Weise beschrieben.

Beispiele:

[0143] Nachfolgend sind zwei beispielhafte Zusammensetzungen einer erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportion aufgeführt. Alle Mengenangaben sind in Gewichtsprozent auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung bezogen.

EP 3 670 640 A1

Beispiel 1

Anteil A, m = 2,5 g	Gew.-%
Silikat	3,0 bis 4,0
Nichtionisches Tensid ¹	1,0 bis 2,5
Natriumcitrat Dihydrat	7 bis 13
Acrylathaltiges Polymer ²	0,5 bis 2
Percarbonat	0 bis 8
Wasser, Farbstoff	0,1 bis 0,5
Anteil B, m = 13 g	Gew.-%
Nichtionisches Tensid ³ , Schuppen	7 bis 15
Natriumcitrat Anhydrat	20 bis 40
Citronensäure Anhydrat	25 bis 45
Parfüm, sonstiges	6 bis 8

Beispiel 2

Anteil A, m = 3,0 g	Gew.-%
Silikat	3,0 bis 4,0
Nichtionisches Tensid ¹	1,0 bis 2,5
Natriumcitrat Dihydrat	7 bis 13
Acrylathaltiges Polymer ²	0,5 bis 2
Percarbonat	0 bis 8
Wasser, Farbstoff	0,1 bis 0,5
Anteil B, m = 13 g	Gew.-%
Nichtionisches Tensid ³ , Schuppen	7 bis 15
Natriumcitrat Anhydrat	20 bis 40
Citronensäure Anhydrat	25 bis 45
Parfüm, sonstiges	6 bis 8
¹ Gemisch von nichtionischen Tensiden aus Fettalkoholethoxylat und endverkapptem Fettalkoholethoxylat ² Acrylathaltiges Homo-, Co-, oder Terpolymer bzw. Mischungen daraus ³ Ethoxilierter C ₁₆ -C ₁₈ Fettalkohol mit 25 EO	

Patentansprüche

1. Reinigungsmittelportion, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung und mindestens eine Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine, die Zusammensetzung enthaltend mindestens
 - i) eine Säure und/oder
 - ii) ein Puffersystem aus mindestens einer Säure und mindestens einer Base, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung mindestens zwei Anteile aufweist, wobei es sich bei mindestens einem Anteil A um einen verpressten Anteil handelt und bei mindestens einem Anteil B um einen nicht-verpressten oder einen weiteren verpressten Anteil, wobei ein gegebenenfalls verpresster Anteil B weniger stark verpresst ist als Anteil A.

EP 3 670 640 A1

2. Reinigungsmittelportion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** (i) die mindestens eine Säure eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure ist, und/oder (ii) das Puffersystem mindestens eine organische Säure, insbesondere Zitronensäure, und die korrespondierende Base, insbesondere Citrat, enthält.
- 5 3. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Säure aus i) und/oder ii) in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 20 bis 35 Gew.% oder in einer Menge von 25 bis 45 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten ist, und/oder die absolute Menge der mindestens einen Säure aus i) und/oder ii) in der Gesamtzusammensetzung 0,2 bis 16 g/job, vorzugsweise 3 bis 11 g/job, besonders bevorzugt 10 4 bis 10 g/job, beispielsweise 7 bis 9 g/job beträgt.
4. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung mindestens einen verpressten Anteil A und mindestens einen weniger stark verpressten Anteil B aufweist und wobei mindestens ein verdichteter Anteil B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt 15 15 bis 40 %, verdichtet wurde, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B und/oder mindestens ein stärker verpresster Anteil A mit mindestens 8 kN/cm², besonders bevorzugt mit mindestens 10 kN/cm², insbesondere mit mindestens 12 kN/cm² verpresst wurde.
5. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Säure aus i) und/oder ii) in mindestens einem Anteil B enthalten ist, bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 95 bis 100 Gew.-%, am stärksten bevorzugt in einer Menge von mindestens 99 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Säure in der Gesamtzusammensetzung.
- 20 6. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Base des Puffersystems ii) zu 40 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, insbesondere 60 bis 69 Gew.-% in Anteil B enthalten ist, bezogen auf die Gesamtmenge an Base in der Gesamtzusammensetzung.
- 25 7. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung nichtionisches Tensid enthält, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 17 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Zusammensetzung.
- 30 8. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelportion in einem normalen Reinigungszyklus, der zur Reinigung von Spülgut, insbesondere schmutzigem Geschirr durchgeführt wird, in welchem ebenfalls ein Maschinengeschirrspülmittel eingesetzt wird, eingesetzt werden kann.
- 35 9. Reinigungsmittelportion nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung in einer Menge von 10 bis 30 g/job, bevorzugt 13 bis 23 g/job, insbesondere 15 bis 21 g/job enthalten ist.
- 40 10. Reinigungsmittelportion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelportion phosphat- und/oder phosphonatfrei ist.
- 45 11. Reinigungsmittelportion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelportion mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Verdickern, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern, bevorzugt ein oder mehrere Polymere, umfasst.
- 50 12. Reinigungsmittelportion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Anteil A und der mindestens eine Anteil B in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:10, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:8, insbesondere von 1:3 bis 1:7, beispielsweise von 1:4 bis 1:6, bezogen auf die jeweiligen Mengen der Anteile A bzw. B, in der Zusammensetzung vorliegen.
- 55 13. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmittelportionen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend:
 - a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde;
 - b) Zuführen einer wasserlöslichen Folie auf die Formmulde;

EP 3 670 640 A1

- c) Ausbilden einer offenen Kammer in der Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;
- d) Befüllen der offenen Kammer mit wenigstens einem teilchenförmigen Anteil B;
- e) optional Erhöhung der Schüttdichte des teilchenförmigen Anteils B um 5 bis 50 %, bevorzugt um 10 bis 45 %, besonders bevorzugt um 15 bis 40 %, bezogen auf die Schüttdichte des zur Herstellung der Reinigungsmittelportion eingesetzten nicht-verdichteten Anteils B;
- f) optional Erzeugung einer Mulde in Anteil B;
- g) Befüllen der offenen Kammer und/oder der Mulde in Anteil B mit einem Anteil A;
- h) Bereitstellung einer zweiten wasserlöslichen Folie als Deckel;
- i) Übereinander Bringen der offenen Kammer und des Deckels, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich;
- j) Versiegeln des Deckels mit der offenen Kammer.

14. Verfahren zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine unter Verwendung einer Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelportion zu Beginn des Reinigungszyklus, vorzugsweise vor dem maschinellen Geschirrspülmittel, in den Innenraum der automatischen Geschirrspülmaschine dosiert wird.

15. Verwendung einer Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 12 und/oder eines Verfahrens nach Anspruch 14 zur Reinigung und/oder Pflege einer automatischen Geschirrspülmaschine.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 19 21 2052

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	EP 1 679 363 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 12. Juli 2006 (2006-07-12) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 8, Zeile 15 - Zeile 30 * * Seite 6, Zeile 31 - Zeile 35 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 34 * * Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 56 * -----	1-12,14, 15	INV. C11D17/04 C11D7/26 C11D7/32 C11D3/20 C11D3/33 C11D11/00 C11D3/00
X	WO 2017/050796 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 30. März 2017 (2017-03-30)	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
Y	* Ansprüche * * Beispiele * * Seite 9, Absatz 4 - Seite 11, Absatz 2 * * Seite 6, letzter Absatz - Seite 8, Absatz 1 * * Seite 2, Absatz 1 - Absatz 2 * -----	1-15	
Y	WO 2007/068920 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB] ET AL.) 21. Juni 2007 (2007-06-21) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 15, Zeile 1 - Zeile 27 * -----	1-15	
Y	WO 03/035819 A1 (RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR]; JOUBERT DANIEL [FR] ET AL.) 1. Mai 2003 (2003-05-01) * Ansprüche * * Beispiele 1-6, 8,9,10; Tabellen 1,2 * * Seite 8, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 13 * ----- -/--	1-15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15. April 2020	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 19 21 2052

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)
Y	WO 2004/013272 A1 (HENKEL KGAA [DE]; SCHMIEDEL PETER [DE] ET AL.) 12. Februar 2004 (2004-02-12) * Ansprüche * * Beispiele * * Abbildungen * * Seite 64, Absatz 1 - Seite 66, Absatz 1 * -----	13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15. April 2020	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 21 2052

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.

15-04-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1679363 A1	12-07-2006	KEINE	

WO 2017050796 A1	30-03-2017	DE 102015218475 A1 EP 3353273 A1 US 2018208878 A1 WO 2017050796 A1	30-03-2017 01-08-2018 26-07-2018 30-03-2017

WO 2007068920 A1	21-06-2007	EP 1960506 A1 US 2008271760 A1 WO 2007068920 A1	27-08-2008 06-11-2008 21-06-2007

WO 03035819 A1	01-05-2003	FR 2831181 A1 WO 03035819 A1	25-04-2003 01-05-2003

WO 2004013272 A1	12-02-2004	AU 2003257463 A1 DE 10233564 A1 WO 2004013272 A1	23-02-2004 16-10-2003 12-02-2004

EPO FORM P0461

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