

(19)



(11)

EP 3 839 026 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.2021 Patentblatt 2021/25

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20209176.5**

(22) Anmeldetag: **23.11.2020**

(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
KH MA MD TN**

(72) Erfinder:
• **TOLLKOETTER, Alexander
40721 Hilden (DE)**
• **DIEDRICH, Rainer
40723 Hilden (DE)**
• **MUELLER, Sven
47053 Duisburg (DE)**
• **DOERING, Thomas
41540 Dormagen (DE)**

(30) Priorität: **28.11.2019 DE 102019132402**

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

(74) Vertreter: **Viering, Jentschura & Partner mbB
Patent- und Rechtsanwälte
Hamborner Straße 53
40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER STABILITÄT VON REINIGUNGSMITTELN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezifisches Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln, insbesondere gelförmigen Reinigungsmitteln und ein durch das Verfahren erhaltene Reinigungsmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel.

EP 3 839 026 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezifisches Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln, insbesondere gelförmigen Reinigungsmitteln und ein durch das Verfahren erhaltene Reinigungsmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel.

[0002] Auf dem Gebiet der gelförmigen Reinigungsmittel, insbesondere der Geschirrspülmittel, ist eine Herausforderung die Bereitstellung einer langen Lagerstabilität der entsprechenden Gele. Insbesondere können gelförmige Reinigungsmittel mit mehreren Reinigungskomponenten nach einer gewissen Zeit zur Bildung von Phasentrennung neigen, was optisch durch eine Schichtbildung zu erkennen ist, und Verringerung der chemischen Stabilität neigen, was optisch durch eine, meist weiße, Flockenbildung zu bemerken ist. Diese optischen und chemischen Veränderungen sind vom Verbraucher unerwünscht.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein gelförmiges Reinigungsmittel, welches insbesondere mindestens einen Verdicker, mindestens ein Tensid, mindestens ein Sulfopolymer und mindestens einen Komplexbildner enthält, bereitzustellen, welches eine lange Lagerstabilität aufweist und durch ein relativ einfaches Herstellungsverfahren erhältlich ist.

[0004] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben hierbei überraschend gefunden, dass dieses Problem durch die Verwendung eines speziellen Verfahrens gelöst werden kann, in dem eine spezielle Reihenfolge der Zugabe der Reinigungsmittelkomponenten erfolgt. Dabei muss der Verdicker vor dem mindestens einen Tensid, dem mindestens einen Sulfopolymer und dem mindestens einen Komplexbildner zugegeben werden und die Rührgeschwindigkeit im Behälter mindestens einmal erhöht werden.

[0005] Deshalb betrifft die Erfindung in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln, umfassend die Schritte:

- (i) Vorlegen von Wasser in einem Behälter, welcher eine Rührvorrichtung enthält;
- (ii) Zugeben der Reinigungsmittelkomponenten in das Wasser unter Rühren, um ein Reinigungsmittel zu erhalten; wobei

- (1) mindestens ein Verdicker ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylat-(Co)Polymere,
- (2) mindestens ein Tensid,
- (3) mindestens ein Sulfopolymer und
- (4) mindestens ein Komplexbildner zugegeben werden, mit der Maßgabe, dass

die Komponenten (1)-(4) jeweils separat zugegeben werden; dass der mindestens eine Verdicker (1) vor dem mindestens einen Tensid (2), dem mindestens einen Sulfopolymer (3) und dem mindestens einen Komplexbildner (4) zugegeben wird; und die Rührgeschwindigkeit bei jeder Zugabe gleich bleibt oder erhöht wird, jedoch mindestens einmal nach der ersten Zugabe erhöht wird.

[0006] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Reinigungsmittel, erhalten durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0007] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Verdicker" bedeutet daher beispielsweise, dass nur eine Art von Verdicker oder mehrere verschiedene Arten von Verdickern, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

[0008] Gel oder gelförmige Zusammensetzungen oder Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, welche eine Viskosität von 50 bis 500 mPas, bevorzugt 100 bis 300 mPas, aufweisen. Die Viskosität kann dabei mit einem Brookfield LVDV II+ Laborviskosimeter bei 20°C unter Verwendung von Spindel 31 und 30 Upm bestimmt werden.

[0009] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die in der Zusammensetzung enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem Verdicker", auf die Gesamtmenge von Verdickern, welche in der Zusammensetzung enthalten sind, bezieht, wenn nicht explizit etwas anderes angegeben ist.

[0010] Zahlenwerte, die hierin ohne Dezimalstellen angegeben sind, beziehen sich jeweils auf den vollen angegebenen Wert mit einer Dezimalstelle. So steht beispielsweise "99 %" für "99,0 %".

[0011] Der Ausdrücke "ungefähr" "ca." oder "etwa", in Zusammenhang mit einem Zahlenwert, bezieht sich auf eine Varianz von ± 10 % bezogen auf den angegebenen Zahlenwert, bevorzugt ± 5 %, besonders bevorzugt ± 1 %, noch stärker bevorzugt unter $\pm 0,1$ %.

[0012] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass die jeweilige Verbindung grundsätzlich enthalten sein kann, dann allerdings in einer Menge vorliegt, die eine Funktion der anderen Komponenten nicht beeinträchtigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von" einer bestimmten Verbindung bevorzugt ein Gesamtgewicht von unter 0,1 Gew.-%, stärker bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, insbesondere

frei von dieser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, angesehen.

[0013] Numerische Bereiche, die in dem Format "in/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] Angaben über das Molekulargewicht beziehen sich auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht in g/mol, falls nicht explizit das zahlenmittlere Molekulargewicht genannt ist. Molekulargewichte werden bevorzugt mittels GPC unter Verwendung von Polystyrol-Standards ermittelt.

[0015] 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 oder jede Ausführungsform aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Beispielsweise können beschriebene Merkmale oder Ausführungsformen des Verfahrens auch auf das beanspruchte Reinigungsmittel angewendet werden, und umgekehrt. 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.

[0016] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln, insbesondere gelförmigen Reinigungsmitteln, umfassend oder bestehend aus den Schritten:

- (i) Vorlegen von Wasser in einem Behälter, welcher eine Rührvorrichtung enthält, insbesondere einem Rührkessel;
- (ii) Zugeben der Reinigungsmittelkomponenten in das Wasser, bevorzugt mittels mindestens einer Dosierpumpe, insbesondere mittels einer Dosierpumpe, unter Rühren, um ein Reinigungsmittel zu erhalten; wobei

- (1) mindestens ein Verdicker ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylat-(Co)Polymere,
- (2) mindestens ein Tensid,
- (3) mindestens ein Sulfopolymer und
- (4) mindestens ein Komplexbildner zugegeben werden, mit der Maßgabe, dass

die Komponenten (1)-(4) jeweils separat zugegeben werden; dass der mindestens eine Verdicker (1) vor dem mindestens einen Tensid (2), dem mindestens einen Sulfopolymer (3) und dem mindestens einen Komplexbildner (4) zugegeben wird; und die Rührgeschwindigkeit bei jeder Zugabe gleich bleibt oder erhöht wird, jedoch mindestens einmal nach der ersten Zugabe erhöht wird.

[0017] In einer Ausführungsform werden alle Komponenten sequenziell zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform wird nach jeder zweiten Komponente die Rührgeschwindigkeit bis zur maximalen Geschwindigkeit um jeweils 5 bis 75 % ausgehend von der vorherigen Rührgeschwindigkeit erhöht, stärker bevorzugt wird nach jeder Komponente die Rührgeschwindigkeit um 5 bis 40% ausgehend von der vorherigen Rührgeschwindigkeit erhöht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Rührgeschwindigkeit zweimal erhöht.

[0018] In einer Ausführungsform wird der mindestens eine Verdicker vor dem mindestens einen Tensid (2), dem mindestens einen Sulfopolymer (3) und dem mindestens einen Komplexbildner (4) zugegeben und zwischen der Zugabe des mindestens einen Verdickers (1) und einem oder mehreren der Komponenten (2)-(4) wird mindestens eine weitere, von diesen Komponenten verschiedene Komponente und/oder Wasser zugegeben.

[0019] Geeignete Tenside sind kationische, anionische, nichtionische oder zwitterionische Tenside oder Mischungen davon. Bevorzugt sind anionische und/oder nichtionische Tenside. Beispielsweise Tenside ausgewählt aus Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylestersulfonaten, sekundären Alkansulfonaten, Fettalkoholalkoxylaten, Alkylglykosiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Fettsäurealkanolamiden, Hydroxymischethern, Sorbitanfettsäureestern, Polyhydroxyfettsäureamiden und alkoxylierten Alkoholen. Derartige Tenside sind im Stand der Technik bekannt. Besonders bevorzugt sind Fettalkoholalkoxylate, stärker bevorzugt Fettalkoholethoxylate oder -propoxylate oder deren Mischether, insbesondere mit einer Kohlenstoffkettenlänge des Fettalkohols von C₁₁₋₁₈, besonders bevorzugt C₁₁ und C₁₆₋₁₈. Bevorzugt weisen die Fettalkoholalkoxylate 2 bis 100, stärker bevorzugt 5 bis 50 Alkoxylateinheiten auf, insbesondere Ethoxylat und/oder Propoxylat. Ein kommerziell erhältliches Fettalkoholalkoxylat ist beispielsweise Dehypon E127 der Firma BASF AG.

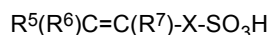
[0020] Der mindestens eine Verdicker ist aus der Gruppe der Polyacrylat-(Co)Polymere ausgewählt. Dabei sind alle dem Fachmann bekannten Polyacrylat-(Co)Polymere, welche eine verdickende Wirkung zur Erzielung von Gelen aufweisen geeignet. Beispielsweise sind solche Polymere unter dem Handelsnamen Acusol von der Firma Dow Corning Inc. erhältlich, insbesondere geeignet sind dabei Acusol 810 und 820. In einer Ausführungsform weist der mindestens

eine Verdicker bevorzugt ein M_n von 1.000 bis 1.000.000 g/mol auf, stärker bevorzugt 5.000 bis 100.000 g/mol, bevorzugt gemessen mittels GPC unter der Verwendung von Polystyrolstandards. In einer Ausführungsform weist der mindestens eine Verdicker bevorzugt eine Viskosität von 100 bis 500 mPas, stärker bevorzugt 100 bis 300 mPas auf, bevorzugt gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter mit Spindel 2, bei 12 upm und 25°C. In einer Ausführungsform weist der

mindestens eine Verdicker bevorzugt eine Dichte von 1,02 bis 1,05 g/cm³ auf, insbesondere von 1,049 g/cm³.
[0021] Als das mindestens eine Sulfopolymer sind alle dem Fachmann bekannten Sulfopolymere, welche in Reinigungsmittel eingesetzt werden können geeignet. Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren. 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 R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

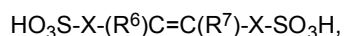
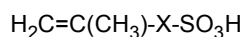
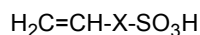
[0022] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren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

[0023] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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 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 -(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-.

[0024] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 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-.

[0026] 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.

[0027] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0028] 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.

[0029] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die

Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Copolymere weisen Molmassen von 2000 bis 200.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 gmol⁻¹ auf.

[0030] Beispielsweise sind solche Polymere unter dem Handelsnamen Acusol von der Firma Dow Corning Inc. erhältlich, insbesondere geeignet ist dabei Acusol 590 oder Acusol 588.

[0031] Als der mindestens eine Komplexbildner sind alle dem Fachmann bekannten Komplexbildner, welche in Reinigungsmittel eingesetzt werden können geeignet. In einer Ausführungsform sind die Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen ausgewählt, beispielsweise, Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze, Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze, Ethylendiamindiessigsäure oder ihre Salze (EDDS) oder Mischungen davon. Weitere geeignete Komplexbildner sind beispielsweise in der DE 102015206485 A1, EP 3080236 A1 oder DE 102015213938 A1 beschrieben. Ein geeigneter kommerziell erhältlicher Komplexbildner ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Trilon Ultimate 2L der Firma BASF AG erhältlich.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform ist der mindestens eine Komplexbildner ausgewählt aus Zitronensäure und den Salzen der Zitronensäure. Vorzugsweise ist der mindestens eine Komplexbildner Trinatriumcitrat. In den Fällen, in denen Zitronensäure oder eines ihrer Salze als Komplexbildner eingesetzt wird, kann diese gleichzeitig als pH-Stellmittel und/oder Puffersubstanz wirken. Eine weitere Zugabe eines separaten pH-Stellmittels oder einer Puffersubstanz kann dann verzichtbar sein. Die angegebenen Mengengrenzen für den Komplexbildner gelten in solchen Fällen dann für die Gesamtmenge der angegebenen Verbindung in der Zusammensetzung unabhängig von der Funktion. In einer Ausführungsform umfasst das mindestens eine Tensid (2) ein Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, insbesondere Fettalkoholalkoxylate. In einer Ausführungsform ist das mindestens eine Sulfopolymer (3) ein Polymer aus der Gruppe der Acrylat-Copolymere, vorzugsweise enthaltend Acrylamidopropansulfonsäure-Einheiten. In einer Ausführungsform wird der mindestens eine Komplexbildner (4) ausgewählt aus organischen Komplexbildnern, vorzugsweise aus Aminocarbonsäuren und deren Salzen, stärker bevorzugt aus MGDA und GLDA und deren Salzen, oder aus Zitronensäure und deren Salzen, stärker bevorzugt Trinatriumcitrat.

[0033] In einer Ausführungsform erfolgt die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (1)-(4) derart, dass zuerst Komponente (1) zugegeben wird, dann Komponente (3), dann Komponente (4) und dann Komponente (2), wobei zwischen der Zugabe des mindestens einen Verdickers (1) und der Komponente (3) vorzugsweise mindestens eine weitere, von diesen Komponenten verschiedene Komponente und/oder Wasser zugegeben wird, besonders bevorzugt mindestens ein Strukturierungsmittel, insbesondere Sorbitol. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (1)-(4) derart, dass zuerst Komponente (1) zugegeben wird, dann Komponente (3), dann Komponente (4) und dann Komponente (2), wobei zwischen der Zugabe des mindestens einen Verdickers (1) und der Komponente (3) Sorbitol zugegeben wird und zwischen der Zugabe der Komponente (4) und der Komponente (2) Wasser zugegeben wird, bevorzugt in bis zu 5 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und nach der Zugabe der Komponente (2) mindestens ein pH-Stellmittel, insbesondere Zitronensäure, und danach mindestens ein Enzym zugegeben werden.

[0034] In einer Ausführungsform beträgt die anfängliche Rührgeschwindigkeit 30 Upm, bevorzugt 35 Upm und/oder die Rührgeschwindigkeit bei Zugabe der letzten Komponente 80 Upm, bevorzugt 70 Upm. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Rührgeschwindigkeit von 30 bzw. 35 Upm auf 80 bzw. 70 Upm in einem Schritt erhöht, in einer stärker bevorzugten Ausführungsform wird sie in zwei Schritten erhöht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Rührgeschwindigkeit von 35 Upm auf 40 Upm nach der Zugabe von mindestens einem Sulfopolymer (3) erhöht und auf 70 Upm nach der Zugabe des mindestens einen Komplexbildners (4) erhöht.

[0035] In einer alternativen Ausführungsform beträgt die Rührgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Rührerdurchmessers 4000-11000dR^{2/3}. Die Rührgeschwindigkeit kann dabei in Schritten von 500-3000*dR^{2/3}, bevorzugt 1500-3000*dR^{2/3}, besonders bevorzugt 2500-3000*dR^{2/3}, erhöht werden. Wobei dR der Rührerdurchmesser ist.

[0036] In einer Ausführungsform wird zusätzlich ein dynamischer Mischer zum Rühren verwendet.

[0037] In einer Ausführungsform beträgt der Behälterfüllstand vor der Dosierung des Verdickers (1) etwa 30%, vor der Dosierung des Sulfopolymers (3) etwa 47%, vor der Dosierung des Komplexbildners (4) etwa 63% und vor der Dosierung des Tensids (2) etwa 88%, basierend auf dem Volumen des Behälters. Diese Füllstände sind vorteilhaft, da dadurch eine erhöhte Rührgeschwindigkeit ermöglicht werden kann.

[0038] In einer Ausführungsform befindet sich der Rührer im Behälter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche.

[0039] Bevorzugte Rührkessel weisen Volumina von 10 bis 500000 L auf. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser beträgt bevorzugt 1 bis 2,2, stärker bevorzugt 1,3 bis 1,7. Übliche Böden sind Klöpper-, Korbogen- und anderweitig gewölbte Böden, sowie konische Böden. Beispielhafte Rührertypen sind Propeller-, Interprop-, Schrägblatt- oder Intermig-Rührer. Dabei ist für die obigen Behälter eine Anzahl an Rührelementen von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 3, bevorzugt.

[0040] In einer Ausführungsform wird die jeweilige Mischung nach der Dosierung des Verdickers (1) mindestens 15 Min., nach der Dosierung des Sulfopolymers (3) mindestens 10 Min., nach der Dosierung des Komplexbildners (4) mindestens 5 Min. und nach Dosierung des Tensids (2) mindestens 5 Min. gerührt.

[0041] In einer Ausführungsform wird der mindestens eine Verdicker, bevorzugt mindestens ein Acrylat-(Co)polymer,

in 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 4 bis 7 Gew.-%, eingesetzt. In einer Ausführungsform wird das mindestens eine Tensid in 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, stärker bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. In einer Ausführungsform wird das mindestens eine Sulfopolymer in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 17,5 Gew.-%, stärker bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, eingesetzt. In einer Ausführungsform wird der mindestens eine Komplexbildner in 1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, stärker bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, eingesetzt. In einer Ausführungsform wird Wasser in 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 55 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, eingesetzt. Die Gew.-% sind dabei jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

[0042] In einer Ausführungsform ist ferner mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus anorganischen Salzen, Farbstoffen, Pigmenten, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Strukturierungsmitteln, wie Sorbitol, Trehalose, Urea, Glycerin, 1,2-Propaniol, 1,3-Propaniol, Xylose, Xylitol, insbesondere Sorbitol, Parfümen und Enzymen enthalten.

[0043] Der pH-Wert der Zusammensetzung kann mittels üblicher pH-Stellmittel, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder organischen Säuren, wie z.B. Zitronensäure, und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei - insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit - ein Bereich von 6 bis 10, bevorzugt von 6,5 bis 9, am stärksten bevorzugt von 7,0 bis 8,5, angestrebt ist.

[0044] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts können der Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) als pH-Stellmittel zugesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,005 bis 3 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Zitronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O. Wie bereits oben beschrieben, haben die Citrate auch gleichzeitig eine Funktion als Komplexbildner. Falls der Einsatz von Citraten als Komplexbildner erfolgt, kann der Einsatz weiterer Puffersubstanzen obsolet sein.

[0045] Bevorzugt ist die mindestens eine weitere Komponente mindestens ein Enzym, stärker bevorzugt eine Protease. Die eingesetzten Proteasen sind bevorzugt alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut.

[0046] Bei den erfindungsgemäß optional eingesetzten Proteasen handelt es sich bevorzugt um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante bevorzugt aus einer der folgenden ausgewählt ist:

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),
- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, bevorzugt aus *Bacillus lentus* (DSM 5483),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

[0047] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Bevorzugt sind hier insbesondere solche Protease-Varianten, die gegenüber dem BLAP wt (Wildtyp) Enzym, in der Zählung gemäß BLAP wt, mindestens eine Mutation an R99 aufweisen, insbesondere R99E oder R99D, insbesondere bevorzugt ist R99E, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, bevorzugt alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere bevorzugt sind die BLAP-Varianten, wie sie in SeqID No 4 oder 5 der WO2014/177430 beschrieben sind.

[0048] In dem hier beschriebenen Verfahren können die als optionale Komponente einsetzbaren Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. Bevorzugt werden die Enzyme als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0049] Die Proteasen 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 bevorzugt Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0050] Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem bevorzugt 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.

[0051] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0052] Neben den Proteasen können auch weitere Enzyme, insbesondere Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen zugesetzt werden.

[0053] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich bevorzugt um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich bevorzugt um eine β -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, bevorzugt bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich bevorzugt um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase. Die genannten Enzyme können alle wie oben für die Proteasen beschrieben konfektioniert sein.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die mindestens eine weitere Komponente eine Protease in einer Menge von 0,01 bis 1,6 Gew.-%, bevorzugt von 0,08 bis 1,2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0055] In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym/die Enzyme mit Enzymstabilisatoren in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzym-Zubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und am stärksten bevorzugt zwischen 0,8 und 10 Gew. % des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht in der Enzymzusammensetzung, enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Zusatzstoff zugesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen in der Zusammensetzung führen. Geeignete Enzymstabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt. In verschiedenen Ausführungsformen können in dem erfindungsgemäßen Verfahren dementsprechend zusätzlich ein oder mehrere Enzymstabilisatoren zugesetzt werden.

[0056] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0057] In einer Ausführungsform sind weniger als 5 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform sind im Wesentlichen keine organischen Lösungsmittel enthalten. In einer Ausführungsform sind weniger als 6 Gew.-% an Verdickern, welche kein Acrylat-(Co)polymer sind, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform sind lediglich Acrylat-(Co)polymere als Verdicker enthalten.

[0058] Ferner betrifft die Erfindung ein Reinigungsmittel, erhalten durch das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, wobei das Reinigungsmittel bevorzugt ein Geschirrspülmittel ist.

Beispiele

Beispiel 1

[0059] In einem 11t Rührkessel wurden 3200 kg Wasser vorgelegt. Dann wurden 600 kg Acusol 810 als Verdicker dosiert und dabei wurde der Rührer mit 25% bzw. ca. 35 Upm gestartet. Anschließend kamen 1500 kg Sorbitol dazu, gefolgt von einem Sulfopolymer Acusol 590 mit 1300 kg und die Rührgeschwindigkeit wurde auf 29% bzw. ca. 40 Upm erhöht. Nachfolgend wurden 3000 kg Komplexbildner Trilon Ultimate hinzugefügt und dann noch 200 kg Wasser. Hierbei

wurde die Drehgeschwindigkeit auf 50% bzw. ca. 70 Upm erhöht. Starke Schaumbildung trat wegen des Füllniveaus oberhalb des Rührblatts nicht auf. Dann wurden 400 kg Tensid (Dehypon E127) zugegeben. Final erfolgte die Dosierung von Zitronensäure und Enzymen. Das hergestellte Gel war nach 3 Wochen stabil.

5 Vergleichsbeispiel 1

10 **[0060]** In einem 11t Rührkessel wurden 3200 kg Wasser vorgelegt und der Rührer wurde mit 25% bzw. ca. 35 Upm gestartet. Dann wurden 3000 kg Trilon Ultimate als Komplexbildner dosiert. Anschließend kamen 1500 kg Sorbitol dazu, gefolgt von einem Tensid (Dehypon E127), mit 400 kg und 200 kg Wasser. Dann wurde ein Sulfopolymer (Acusol 590) mit 1300 kg zugegeben. Nachfolgend wurden 600 kg Acusol 810 als Verdicker hinzugefügt. Final erfolgte die Dosierung von Zitronensäure und Enzymen. Das hergestellte Gel zeigte nach 3 Wochen eine Instabilität.

15 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln, insbesondere gelförmigen Reinigungsmittel, umfassend oder bestehend aus den Schritten:

20 (i) Vorlegen von Wasser in einem Behälter, welcher eine Rührvorrichtung enthält, insbesondere einem Rührkessel;

(ii) Zugabe der Reinigungsmittelkomponenten in das Wasser, bevorzugt mittels mindestens einer Dosierpumpe, insbesondere mittels einer Dosierpumpe, unter Rühren, um ein Reinigungsmittel zu erhalten; wobei

25 (1) mindestens ein Verdicker ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylat-(Co)Polymere,

(2) mindestens ein Tensid,

(3) mindestens ein Sulfopolymer und

(4) mindestens ein Komplexbildner zugegeben werden, mit der Maßgabe, dass

30 die Komponenten (1)-(4) jeweils separat zugegeben werden; dass der mindestens eine Verdicker (1) vor dem mindestens einen Tensid (2), dem mindestens einen Sulfopolymer (3) und dem mindestens einen Komplexbildner (4) zugegeben wird; und die Rührgeschwindigkeit bei jeder Zugabe gleich bleibt oder erhöht wird, jedoch mindestens einmal nach der ersten Zugabe erhöht wird.

35 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei

(i) alle Komponenten sequenziell zugegeben werden; und/oder

40 (ii) nach jeder zweiten Komponente die Rührgeschwindigkeit bis zur maximal Geschwindigkeit um jeweils 5 bis 75 % ausgehend von der vorherigen Rührgeschwindigkeit erhöht wird, stärker bevorzugt wobei nach jeder Komponente die Rührgeschwindigkeit um 5 bis 40% ausgehend von der vorherigen Rührgeschwindigkeit erhöht wird; und/oder

45 (iii) der mindestens eine Verdicker vor dem mindestens einen Tensid (2), dem mindestens einen Sulfopolymer (3) und dem mindestens einen Komplexbildner (4) zugegeben wird und zwischen der Zugabe des mindestens einen Verdickers (1) und einem oder mehreren der Komponenten (2)-(4) mindestens eine weitere, von diesen Komponenten verschiedene Komponente oder Wasser zugegeben wird.

3. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei

50 (a) das mindestens eine Tensid (2) ein Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether umfasst;

(b) das mindestens eine Sulfopolymer (3) ein Polymer aus der Gruppe der Acrylat-Copolymere ist, vorzugsweise enthaltend Acrylamidopropansulfonsäure-Einheiten;

(c) der mindestens eine Komplexbildner (4) ausgewählt wird aus organischen Komplexbildnern, vorzugsweise aus Aminocarbonsäuren und deren Salzen, noch bevorzugter aus MGDA und GLDA und deren Salzen.

55 4. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei

(a) das mindestens eine Tensid (2) ein Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether umfasst;

(b) das mindestens eine Sulfopolymer (3) ein Polymer aus der Gruppe der Acrylat-Copolymere ist, vorzugsweise

EP 3 839 026 A1

enthaltend Acrylamidopropansulfonsäure-Einheiten;

(c) der mindestens eine Komplexbildner (4) ausgewählt wird aus Zitronensäure und deren Salzen, vorzugsweise Trinatriumcitrat.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (1)-(4) derart erfolgt, dass zuerst Komponente (1) zugegeben wird, dann Komponente (3), dann Komponente (4) und dann Komponente (2), wobei zwischen der Zugabe des mindestens einen Verdickers (1) und der Komponente (3) vorzugsweise mindestens eine weitere, von diesen Komponenten verschiedene Komponente oder Wasser zugegeben wird, besonders bevorzugt ein Strukturierungsmittel, insbesondere Sorbitol.
 6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anfängliche Rührgeschwindigkeit 30 Upm, bevorzugt 35 Upm beträgt und/oder die Rührgeschwindigkeit bei Zugabe der letzten Komponente 80 Upm, bevorzugt 70 Upm beträgt.
 7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei zusätzlich ein dynamischer Mischer zum Rühren verwendet wird.
 8. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Behälterfüllstand vor der Dosierung des Verdickers (1) etwa 30%, vor der Dosierung des Sulfopolymers (3) etwa 47%, vor der Dosierung des Komplexbildners (4) etwa 63% und vor der Dosierung des Tensids (2) etwa 88% beträgt, basierend auf dem Volumen des Behälters.
 9. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die jeweilige Mischung nach der Dosierung des Verdickers (1) mindestens 15 Min., nach der Dosierung des Sulfopolymers (3) mindestens 10 Min., nach der Dosierung des Komplexbildners (4) mindestens 5 Min. und nach Dosierung des Tensids (2) mindestens 5 Min. gerührt wird.
 10. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine Verdicker, bevorzugt mindestens ein Acrylat-(Co)polymer, in 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 4 bis 7 Gew.-%, eingesetzt wird; und/oder das mindestens eine Tensid in 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, stärker bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-%, eingesetzt wird; und/oder das mindestens eine Sulfopolymer in 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 17,5 Gew.-%, stärker bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, eingesetzt wird; und/oder der mindestens eine Komplexbildner in 1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, stärker bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, eingesetzt wird; und/oder Wasser in 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 55 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, eingesetzt wird; jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.
 11. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei ferner mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus anorganischen Salzen, Farbstoffen, Pigmenten, Konservierungsmitteln, pH-Stellmitteln, Strukturierungsmitteln, Parfümen und Enzymen enthalten ist.
 12. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
 - (a) weniger als 5 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels enthalten sind, und/oder
 - (b) weniger als 6 Gew.-% an Verdickern, welche kein Acrylat-(Co)polymer sind, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten sind.
 13. Reinigungsmittel, erhalten durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Reinigungsmittel bevorzugt ein Geschirrspülmittel ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 20 9176

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)
A	DE 10 2013 226301 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. Juni 2015 (2015-06-18) * Ansprüche 5-6 * * Absatz [0102]; Beispiel 1 * * das ganze Dokument *	1-13	INV. C11D3/37 C11D11/00
A	WO 2012/044929 A2 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]; TAMARESELVY KRISHNAN [US] ET AL.) 5. April 2012 (2012-04-05) * Absatz [0333] - Absatz [0335]; Tabelle 14 *	1-13	
A	DE 10 2012 222266 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 5. Juni 2014 (2014-06-05) * Anspruch 4 * * Absatz [0090] * * Absätze [0069] - [0070] *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2021	Prüfer Yildirim, Zeynep
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 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 20 20 9176

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.

07-05-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102013226301 A1	18-06-2015	DE 102013226301 A1	18-06-2015
			EP 3083927 A1	26-10-2016
			WO 2015091147 A1	25-06-2015
15	-----			
	WO 2012044929 A2	05-04-2012	BR 112013007684 A2	26-07-2016
			CA 2812409 A1	05-04-2012
			CN 103379889 A	30-10-2013
20			EP 2621463 A2	07-08-2013
			JP 2014500236 A	09-01-2014
			KR 20130116879 A	24-10-2013
			US 2013183361 A1	18-07-2013
			WO 2012044929 A2	05-04-2012

25	DE 102012222266 A1	05-06-2014	DE 102012222266 A1	05-06-2014
			EP 2929001 A1	14-10-2015
			ES 2660245 T3	21-03-2018
			KR 20150096434 A	24-08-2015
			PL 2929001 T3	31-07-2018
30			US 2015267153 A1	24-09-2015
			WO 2014086504 A1	12-06-2014

35				
40				
45				
50				
55				

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 102015206485 A1 **[0031]**
- EP 3080236 A1 **[0031]**
- DE 102015213938 A1 **[0031]**
- WO 2014177430 A **[0047]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 **[0056]**