

(19)



(11)

EP 4 067 466 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.10.2022 Patentblatt 2022/40

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/20 ^(2006.01) **C11D 3/37** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21165813.3**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/3753; C11D 3/2044; C11D 3/2065;
C11D 3/3707; C11D 17/003; C11D 17/043

(22) Anmeldetag: **30.03.2021**

(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:
• **Kurth, Oliver**
40764 Langenfeld (DE)
• **Kreis, Michael**
51377 Leverkusen (DE)
• **von den Driesch, Karl-Josef**
40789 Monheim (DE)
• **Cappleman, Robert Stephen**
47119 Duisburg (DE)
• **Paulus, Rainer**
40721 Hilden (DE)
• **Gebert-Schwarzwaelder, Antje**
41469 Neuss (DE)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

(57) Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend mindestens ein Gel, bevorzugt ein bei Raumtemperatur (20°C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,
a) 10 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH und/oder dessen Derivate,
b) 27 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30,5 bis 33 Gew.-%,

insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
d) 12 bis 18,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, insbesondere 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyalkylenglykol,
und
e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser enthält.

EP 4 067 466 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend mindestens ein Gel, bevorzugt ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 10 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH und/oder dessen Derivate,
- b) 27 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 12 bis 18,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, insbesondere 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, und
- e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser

enthält.

[0002] Wasch- oder Reinigungsmittel liegen üblicherweise in fester Form (beispielsweise als Tabletten) oder in flüssiger Form (oder auch als fließendes Gel) vor. Insbesondere flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel erfreuen sich dabei zunehmender Beliebtheit beim Verbraucher. Vorportionierte Angebotsformen sind bei den Verbrauchern wegen der leichteren Dosierung beliebt. Dabei sind vorportionierte fließende Gele häufig problematisch, weil sie, beispielsweise, wenn in Ein- oder Mehrkammerbeutel konfektioniert, zu Leckagen neigen.

[0003] Die bei der Anwendung erlebbare Haptik und Optik spielt ebenfalls eine Rolle und entscheidet unter Umständen, über Missfallen oder erneutem Kaufanreiz.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, die sich noch einfacher und kosteneffizienter produzieren lassen und dabei gleichzeitig eine ansprechende Haptik und Optik aufweisen.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft somit Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein Gel, bevorzugt ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 10 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH und/oder dessen Derivate,
- b) 27 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 12 bis 18,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, insbesondere 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, und
- e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser

enthält.

[0006] Unter einem Gel, bzw. einer gelförmigen Phase, im weiteren auch Gelphase genannt, ist erfindungsgemäß eine Zusammensetzung (bzw. Phase) zu verstehen, welche ein intern strukturierendes Netzwerk aufweist. Dieses intern strukturierende (räumliche) Netzwerk wird durch die Dispersion eines festen, aber verteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen und/oder Gelbildner, hier Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate, in mindestens einer Flüssigkeit (die mindestens eine Flüssigkeit ist flüssig bei 20 °C) gebildet. Solche Gelphasen verhalten sich thermoreversibel.

[0007] Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann dabei eine, zwei, drei, vier oder mehr Gele bzw. Gelphasen aufweisen. Die Gele/Gelphasen können dabei gleich oder verschieden sein. Im Falle mehrere Gele bzw. Gelphasen sind diese bevorzugt räumlich, optisch und/oder anhand ihrer Inhaltsstoffe unterscheidbar. Sind die Gele / Gelphasen verschieden, so können sie bevorzugt unterschiedliche Farbstoffe sowie unterschiedliche Zugaben von Aktivstoffen aufweisen.

[0008] Das Gel ist formstabil. Bei der Herstellung wird der Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate mit Glycerin in Kontakt gebracht. Hierdurch erhält man eine fließfähige Mischung, welche in eine gewünschte Form gebracht werden kann. Nach einem gewissen Zeitraum erhält man ein Gel/eine Gelphase, die in der vorgegebenen Form bleibt, also formstabil ist. Dieser Zeitraum, die Erstarrungszeit, beträgt vorzugsweise 15 Minuten oder weniger, vorzugsweise 10 Minuten oder weniger, besonders bevorzugt 5 Minuten oder weniger. Dabei gibt das Gel auf Druck nach, verformt sich hierdurch jedoch nicht, sondern kehrt nach Wegfall des Drucks in den Ausgangszustand zurück. Das Gel ist vorzugsweise elastisch, insbesondere linear-elastisch.

[0009] Das Gel ist bevorzugt ein Formkörper. Ein Formkörper ist ein einzelner Körper, der sich in seiner aufgeprägten Form selbst stabilisiert. Dieser formstabile Körper wird aus einer Formmasse (z.B. eine Zusammensetzung) dadurch gebildet, dass diese Formmasse gezielt in eine vorgegebene Form gebracht wird, z.B. durch Gießen einer flüssigen Zusammensetzung in eine Gussform und anschließendem Aushärten der flüssigen Zusammensetzung, z.B. im Rahmen

eines Sol-Gel-Prozesses.

[0010] An Formulierungen der wenigstens einen Gelphase werden bestimmte Mindestanforderungen gestellt. So muss, wie bereits ausgeführt, das Gel innerhalb einer möglichst kurzen Zeit erstarren. Lange Erstarrungszeiten würden zu einer langen Produktionsdauer und damit zu hohen Kosten führen. Erfindungsgemäß bedeutet Erstarrungszeit der Zeitraum, innerhalb dessen bei der Herstellung das Gel von einem fließfähigen in einen bei Raumtemperatur nicht-

fließfähigen, formstabilen Zustand übergeht. Unter Raumtemperatur ist dabei eine Temperatur von 20 °C zu verstehen.

[0011] Das Gel ist eine feste Gelphase. Sie ist bevorzugt schnittfest. Sie kann beispielsweise mit einem Messer nach der Erstarrung geschnitten werden, ohne dass sie, außer an der Stelle des durchgeführten Schnitts, weiter zerstört wird.

[0012] Eine Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein räumlicher Bereich, in dem physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung homogen sind. Eine Phase unterscheidet sich von einer anderen Phase durch verschiedene Merkmale, beispielsweise Inhaltsstoffe, physikalische Eigenschaften, äußeres Erscheinungsbild etc. Bevorzugt können verschiedene Phasen optisch unterschieden werden. So ist für den Verbraucher die wenigstens eine feste Phase eindeutig von der wenigstens einen Gelphase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine feste Phase auf, so können diese ebenfalls jeweils mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden, weil sie sich beispielsweise in der Farbgebung voneinander unterscheiden. Gleiches gilt, wenn zwei oder mehr Gelphasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

[0013] Das Gel ist zudem vorzugsweise transluzent (durchscheinend) oder transparent, wodurch sich ein guter optischer Eindruck ergibt. Bevorzugt liegt die Transmission der Gelphase (ohne Farbstoff) in einem Bereich zwischen 100 % und 20 %, zwischen 100 % und 30 %, insbesondere zwischen 100 % und 40 %. Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit (Transmission) wurde die Durchgängigkeit in % bei 600 nm gegen Wasser als Referenz bei 20 °C ermittelt. Die Masse wurde dafür in die vorgesehenen 11 mm Rundküvetten gegossen und nach 12 h Lagerzeit bei Raumtemperatur in einem LICO 300 Farbmesssystem nach Lange vermessen.

[0014] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel enthalten Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate, in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 12 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 12,7 bis 14,6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels.

[0015] Polyvinylalkohole sind thermoplastische Kunststoffe, die als weißes bis gelbliches Pulver meistens durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden. Teilhydrolysiertes Polyvinylalkohol, welcher noch Mengen von bis zu 30 Mol% nicht hydrolysiertes Acetylgruppen aufweist, ist als Polyvinylalkohol im Sinne der Erfindung zu verstehen. Polyvinylalkohol (PVOH) ist beständig gegen fast alle wasserfreien organischen Lösemittel. Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einer Molmasse von 30.000 bis 60.000 g/mol.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Gel PVOH (Polyvinylalkohol). Diese somit hergestellten Gele bzw. Gelphasen sind besonders hochschmelzend, formstabil (auch bei 40 °C) und verändern ihre Form auch bei Lagerung nicht oder nur unwesentlich. Insbesondere sind sie auch wenig reaktiv im Hinblick auf eine direkte negative Wechselwirkung mit Bestandteilen eines körnigen Gemenges, insbesondere einer zusätzlichen Pulverphase. PVOH kann insbesondere wasserarme bzw. wasserfreie Gelphasen erzeugen. Bei der Verwendung von PVOH als Polymer für das Gel ergeben sich bei 110-120 °C dünnflüssige Schmelzen, die dadurch besonders leicht verarbeitet werden können, insbesondere kann das Einfüllen der Gelphase in die wasserlösliche Umhüllung schnell und genau vorgenommen werden, ohne dass ein Verkleben stattfindet oder die Menge ungenau dosiert wird. Des Weiteren haften diese Gelphasen besonders gut an der wasserlöslichen Umhüllung, insbesondere, wenn diese aus ebenfalls aus PVOH hergestellt ist. Dies ist auch optisch von Vorteil. Durch die schnelle Verfestigung der wenigstens einen Gelphase mit PVOH kann die Weiterverarbeitung der Gelphasen besonders schnell erfolgen. Weiterhin ist die gute Löslichkeit der erzeugten Gelphasen für die Gesamtlöslichkeit des Wasch- oder Reinigungsmittels besonders günstig. Außerdem sind Gelphasen mit solch kurzen Verfestigungszeiten vorteilhaft, damit die darauf dosierte wenigstens eine feste Phase, umfassend körnige Gemenge, insbesondere Pulver, nicht in das noch nicht völlig erstarrte oder zu weiche Gel einsinkt. Dies führt optisch zu wenig ansprechenden Wasch- oder Reinigungsmittelportionen.

[0017] Besonders bevorzugt sind Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) und Hydrolysegraden von 80 bis 99 Mol%, bevorzugt von 85 bis 90 Mol%, insbesondere von 87 bis 89 Mol%, beispielsweise 88 Mol% aufweisen, die dementsprechend noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen enthalten.

[0018] PVOH Pulver, mit den vorstehend genannten Eigenschaften, welche zum Einsatz in der wenigstens einen Gelphasen geeignet sind, werden beispielsweise unter der Bezeichnung Mowiol® oder Poval® von Kuraray vertrieben. Geeignet ist z.B. auch Exceval® AQ4104 von Kuraray. Besonders geeignet sind Mowiol C30, die Poval® Qualitäten,

insbesondere die Qualitäten 3-83, 3-88, 6-88, 4-85, und besonders bevorzugt 4-88, ganz besonders bevorzugt Poval 4-88 S2 sowie Mowiol® 4-88 von Kuraray.

[0019] Als Derivate des PVOH sind im Sinne der Erfindung bevorzugt Copolymere von Polyvinylalkohol mit anderen Monomeren, insbesondere Copolymer mit anionischen Monomeren. Als anionische Monomere sind bevorzugt geeignet Vinyllessigsäure, Alkylacrylate, Maleinsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und deren Derivate, insbesondere Monoalkylfumarat (insbesondere Monomethylfumarat), Dialkylfumarat (insbesondere Dimethylfumarat), Fumarsäureanhydrid, Itaconsäure und deren Derivate, insbesondere Monomethylitaconat, Dialkylitaconat, Dimethylitaconat, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure (Methylmaleinsäure) und deren Derivate, Monoalkylcitraconsäure (insbesondere Methylcitraconat), Dialkylcitraconsäure (Dimethylcitraconat), Citraconsäureanhydrid, Mesaconsäure (Methylfumarsäure) und deren Derivate, Monoalkylmesaconat, Dialkylmesaconat, Mesaconsäureanhydrid, Glutaconsäure und deren Derivate, Monoalkylglutaconat, Dialkylglutaconat, Glutaconsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure, Alkylsulfonsäure, Ethylensulfonsäure, 2-Acrylamido-1-methylpropansulfonsäure, 2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methylacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Sulfoethylacrylat sowie deren Kombinationen sowie die Alkalimetallsalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere.

[0020] Besonders bevorzugt sind als Derivate von PVOH solche, die ausgewählt sind aus Copolymeren von Polyvinylalkohol mit einem Monomer insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Monoalkylmaleate (insbesondere Monomethylmaleat), Dialkylmaleate (insbesondere Dimethylmaleat), Maleinsäureanhydrid, und deren Kombinationen, sowie die Alkalisalze oder Ester der vorstehend genannten Monomere. Für die geeigneten Molmassen gilt das für Polyvinylalkohole selbst angegebenen Werte. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das Gel einen Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivate, bevorzugt Polyvinylalkohol, umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0021] Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Auch dieses sind als Derivate von Polyvinylalkohol zu verstehen. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

[0022] Die Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, in dem Gel/der Gelphase 27,0 bis 35,0 Gew.-% 1,3-Propandiol, bevorzugt 30,5 bis 33,0 Gew.-% 1,3-Propandiol, besonders bevorzugt 31,0 bis 32,0 Gew.-% 1,3-Propandiol, ganz besonders bevorzugt 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels.

[0023] Erfindungsgemäß enthält die Gelphase mindestens ein Polyalkylenglykol. Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind erfindungsgemäß nicht unter die Polyalkylenglykole zu fassen. Bevorzugt enthält das Gel mindestens ein Polyethylenglykol und/oder mindestens ein Polypropylenglykol sowie Mischungen daraus.

[0024] Das Gel enthält 12 bis 18,5 Gew.-%, bevorzugt 13,5 bis 16,5 Gew.-% mindestens eines Polyalkylenglykols, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels. Bevorzugt sind als Polyalkylenglykol insbesondere Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol, sowie Mischungen daraus. Dabei sind insbesondere Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 100 und 8000 geeignet.

[0025] Bevorzugt sind die eingesetzten Polyalkylenglykole flüssig bei 20 °C, 1 bar. Erfindungsgemäß werden daher bevorzugt zusätzlich Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in der wenigstens einen Gelphase bzw. den Gelphasen eingesetzt. Dabei werden in Kombination mit Polyvinylalkohol Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 200 und etwa 600 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 500 g/mol, insbesondere bevorzugt zwischen 350 und 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol INCI: PEG400) eingesetzt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportion sind somit dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 300 bis 500 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol aufweisen.

[0026] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Polyethylenglykolen, insbesondere von solchen mit mittleren Molmassen von 200 bis zu 600 g/mol zu der wenigstens einen Gelphase, insbesondere bei Gelphasen, umfassend Polyvinylalkohol, zu einer Beschleunigung der Verfestigungszeit der Gelphasen führt. Es können dabei Werte von wenigen Minuten und sogar unter einer Minute erreicht werden. Dies ist insbesondere für die produktionstechnischen Abläufe von großem Vorteil, da die Weiterverarbeitung der Gelphasen im verfestigten Zustand viel schneller und damit in der Regel kostengünstiger erfolgen kann. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Anwesenheit von Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol in Kombination mit Polyvinylalkohol und/oder dessen Derivaten entscheidend dazu beiträgt, die Erstarrungszeiten auf unter 1 min, bevorzugt unter 50 Sekunden, insbesondere bevorzugt unter 40 Sekunden zu verringern. Ohne auf die Theorie festgelegt zu sein, wird davon ausgegangen, dass solche Polyethylenglykole, insbesondere solche mit einer Molmasse von 350 bis 450 g/mol,

insbesondere um 400 g/mol die Sol-Gel-Temperatur erhöht.

[0027] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente d) Polyethylenglykole, bevorzugt Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol, in einer Menge von 13,5 bis 16,5 Gew.-%, eingesetzt werden.

[0028] Gemäß einer weiteren Ausführungsform können neben den genannten Polyethylenglykolen mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol weitere Polyalkylenglykolen, insbesondere weitere Polyethylenglykole, mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 800 und 8000 in der wenigstens einen Gelphase enthalten sein. Besonders bevorzugt werden diese Polyethylenglykole in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bevorzugt jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels eingesetzt.

[0029] Das Gel umfasst als Komponente c) weiterhin, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, 23-29,5 Gew.-% Glycerin. Besonders bevorzugt ist Glycerin in einer Menge von 25 - 28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, im Gel enthalten.

[0030] Das Gel ist im Wesentlichen wasserfrei. Dies bedeutet, dass das Gel bevorzugt im Wesentlichen frei von Wasser ist. "Im Wesentlichen frei" bedeutet hier, dass in der Gelphase geringe Mengen an Wasser enthalten sein können. Dieses Wasser kann beispielsweise durch ein Lösungsmittel oder als Kristallwasser oder auf Grund von Reaktionen von Bestandteilen der Phase miteinander in die Phase eingebracht werden. Es wird jedoch bevorzugt nur geringe Mengen, insbesondere kein Wasser als Lösungsmittel zur Herstellung der Gelphase eingesetzt. Der Anteil an Wasser in der Gelphase beträgt in dieser Ausführungsform < 5 Gew.-% Wasser, bevorzugt 4,9 Gew.-% oder weniger, 4 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger, bevorzugt < 1 Gew.-%, besonders 0,5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,1 Gew.-% oder 0,05 Gew.-% oder weniger. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dabei auf das Gesamtgewicht des Gels.

[0031] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- und
- e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser

enthält.

[0032] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- und
- e) < 1 Gew.-% Wasser

enthält.

[0033] Diese Zusammensetzungen zeigen eine besonders gute Fließfähigkeit bei der Dosierung und gleichzeitig eine vorteilhaft kurze Erstarrungszeit nach Dosierung des Gels und Abkühlen, wobei sie gleichzeitig nur eine geringe Synärese aufweisen. Das bedeutet, dass aus dem Gel keine größeren Mengen von flüssigen Inhaltsstoffen austreten. Das sichtbare Austreten von Flüssigkeit aus dem Gel ("Schwitzen") führt dazu, dass das Gel nicht mehr so einfach zu handhaben ist. Der Verbraucher sieht dies als unästhetisch sowie als qualitativen Mangel an. Je nach Verkaufsform des Gels bedeutet das Schwitzen auch Schwierigkeiten das Gel gefahrlos zu handhaben.

[0034] Das Austreten von Flüssigkeit aus dem Gel ist möglichst zu vermeiden, da es in Wasch- oder Reinigungsmittelportionen zu Wechselwirkungen zwischen der Flüssigkeit und ggf. enthaltenen Inhaltsstoffen in einer weiteren Phase und/oder einer wasserlöslichen Umhüllung kommt. Dabei kommt es zu ästhetisch ungewünschten Verfärbungen oder zur Inaktivierung von sensitiven Inhaltsstoffen, zur Auflösung bzw. Erweichung von Umhüllungen, z.B. Coatings oder der wasserlöslichen Umhüllung.

[0035] Bevorzugt treten insbesondere weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-% an Flüssigkeit bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, gemessen nach einer Wochen Lagerung des frisch gegossenen Gels bei einer Temperatur von 20 °C aus.

[0036] 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.

[0037] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. "Mindestens ein Bleichkatalysator" bedeutet somit beispielsweise mindestens eine Art von Bleichkatalysator, d.h. dass eine Art von Bleichkatalysator oder eine Mischung mehrerer verschiedener Bleichkatalysatoren gemeint sein kann. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung/Mischung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0038] Wenn hierin auf Molmassen Bezug genommen wird, beziehen sich diese Angaben immer auf die zahlenmittlere Molmasse M_n , sofern nicht explizit anders angegeben. Das Zahlenmittel der Molmasse kann beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gemäß DIN 55672-1:2007-08 mit THF als Eluent bestimmt werden. Die massenmittlere Molmasse M_w kann ebenfalls mittels GPC bestimmt werden, wie für M_n beschrieben.

[0039] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung bzw. Phase.

[0040] Weiterhin muss das Gel lagerstabil sein, und zwar bei üblichen Lagerbedingungen. Die erfindungsgemäße Gelphase ist Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels. Wasch- oder Reinigungsmittel werden in einem Haushalt üblicherweise über einen gewissen Zeitraum gelagert. Die Lagerung erfolgt üblicherweise in der Nähe der Wasch- bzw. Spülmaschine. Für eine solche Lagerung sollte das Gel stabil sein. Somit sollte das Gel insbesondere auch nach einer Lagerzeit von beispielsweise 4 bis 12 Wochen, insbesondere 10 bis 12 Wochen oder länger bei einer Temperatur von bis zu 40°C, besonders bei 30°C, insbesondere bei 25°C oder bei 20°C stabil sein und sich in dieser Zeit nicht verformen oder sonst wie in der Konsistenz ändern.

[0041] Liegen das Gel und eine feste, insbesondere eine Pulverphase in direktem Kontakt miteinander vor, dringt das Gel in der Lagerzeit von 4 Wochen bei 25°C bevorzugt maximal 1 mm in die Zwischenräume der unmittelbar unterliegenden Pulverphase ein.

[0042] Nachteilig wäre eine Volumenänderung oder Schrumpfung während der Lagerung, da hierdurch die Akzeptanz des Produktes beim Verbraucher gering wäre. Auch ein Austritt von Flüssigkeit oder das Ausschwitzen von Bestandteilen aus der Gelphase ist unerwünscht. Auch hier ist zum einen der optische Eindruck von Relevanz. Durch den Austritt von Flüssigkeit, wie beispielsweise Lösungsmittel, kann die Stabilität der Gelphase beeinflusst werden, so dass die Bestandteile nicht mehr stabil enthalten sind und dadurch auch die Wasch- bzw. Reinigungswirkung beeinflusst werden kann.

[0043] Das erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende Zinksalz ist wasserlöslich, das bedeutet, es in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, ZinkPCA (Zink-5-oxopyrrolidine-2-carboxylate), Zinkbenzoat, Zinkchlorid, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat.

[0044] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als wasserlösliches Zinksalz Zinkchlorid, Zinkacetat oder Zinksulfat, insbesondere wasserfreies Zinksalz (Anhydrat), besonders bevorzugt Zinkacetat (Anhydrat), eingesetzt.

[0045] Das Zinksalz ist in der Gelphase vorzugsweise in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2,4 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 1,0 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gelphase.

[0046] Zinksalze können darüber hinaus auch in einer ggf. vorhandenen festen Phase, bevorzugt partikulären Phase bzw. in körnigen Gemengen enthalten sein. In diesem Fall ist das Zinksalz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0047] Neben der Wirkung solcher Zinksalze als Glaskorrosionsinhibitoren wurde überraschend gefunden, dass die Anwesenheit von Zinksalzen in der Gelphase zur Stabilisierung des Gels sowie zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit beiträgt. Als nachteilig erweist sich insbesondere, wenn das Gel innerhalb kurzer Zeit nach Herstellung nicht mehr verarbeitbar ist. Wird das Gel innerhalb kurzer Zeit nach Herstellung zu viskos, kann es nicht mehr in üblicher Weise dosiert werden. Weiterhin wird auch häufig eine Vergilbung des Gels beobachtet, die dem Endverbraucher optisch missfällt und dazu führt, dass dieser das Produkt als "nicht mehr frisch" bzw. "nicht mehr gebrauchbar" wahrnimmt. Das bedeutet für den Produktionsprozess, dass das Gel nur in kleinen Mengen und in kleinen Zeitintervallen frisch angesetzt werden muss, um eine Abfüllung des Gels in das Produkt noch zu gewährleisten. Insbesondere wird das Zeitfenster, in dem das Gel verarbeitbar ist (Standzeit), durch die Zugabe des Zinksalzes deutlich verlängert.

[0048] Besonders bevorzugt enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel mindestens ein wasserlösliches Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels.

[0049] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, welche als Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, die bevorzugt die für einen Reinigungsgang notwendigen Aktivstoffe enthalten, konfektioniert sind, als Gesamtmenge der wasserlöslichen Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, in der Wasch- oder Reinigungsmittelportion, bevorzugt 0,0004 bis 0,5 g, bevorzugt 0,001 bis 0,2 g, insbesondere 0,02 bis 0,06 g.

[0050] Das bedeutet, dass die einzelne Wasch- oder Reinigungsmittelportion, welche zur Durchführung eines einzelnen Reinigungsgangs genutzt wird, insbesondere in einen Reinigungsgang einer maschinellen Geschirrspülmaschine gegeben wird, insgesamt 0,0005 bis 1 g, bevorzugt 0,01 bis 0,5 g, insbesondere 0,02 bis 0,06 g wasserlösliche Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, enthält.

[0051] Besonders bevorzugt enthält eine einzelne erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportion, die insbesondere in einen Reinigungsgang einer maschinellen Geschirrspülmaschine gegeben wird, insgesamt 0,001 bis 0,5 g, insbesondere 0,02 bis 0,05 g wasserlösliche Zinksalze, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0052] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser und
- f) 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0053] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- e) < 1 Gew.-% Wasser und
- f) 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0054] Die Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, sind insbesondere keine Filme. Sie stellen vielmehr Formkörper dar, die eine nicht filmartige Dicke aufweisen. Sie weisen daher eine Schichtdicke von mindestens 0,3 mm, bevorzugt von mindestens 0,7 mm, insbesondere von mindestens 1,0 mm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1,2 mm auf. Dabei wird die Schichtdicke in der Ebene mit der geringsten Ausdehnung gemessen.

[0055] Weiterhin bevorzugt umfasst das Gel ein weiteres anionisches Polymer, insbesondere Polycarboxylate. Diese können entweder als Gerüststoffe und/oder als Verdickungspolymer wirken. Erfindungsgemäß kann das Gel weiterhin

anionische Polymere oder Copolymere mit Gerüststoffeigenschaften umfassen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um ein Polycarboxylat. Als Polycarboxylat wird vorzugsweise ein Acrylathomopolymer und/oder 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.

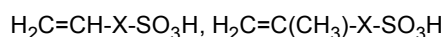
[0056] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die gelförmige Phase ein Polymer umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltige Monomer, bevorzugt neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0057] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

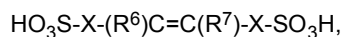
[0058] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0059] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0060] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



oder



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ und -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- und -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

[0061] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die das Gel / die Gelphase ein Polymer umfassend als sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer Acrylamidopropansulfonsäuren, Methacrylamidomethylpropansulfonsäuren oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure.

[0062] 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.

[0063] 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 Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol⁻¹, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol⁻¹ und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol⁻¹

aufweisen.

[0064] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer Geschirrspülmittel verbessert werden.

[0065] Besonders bevorzugt umfasst das Gel weiterhin ein anionisches Copolymer, wobei als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

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

eingesetzt wird.

[0066] Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)X$ - R^4 eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃ oder -C₂H₅ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH₂-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0067] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, 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-Dimethylhexen-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α -Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C₂₂- α -Otefin, 2-Styrol, α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen, insbesondere Acrylsäure, Ethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

[0068] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass auch PVOH und/oder dessen Derivate zusammen mit anionischen Polymeren oder Copolymeren, insbesondere mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren, zur Ausbildung von Gelphasen mit unempfindlichen Oberflächen führt. Entsprechende Oberflächen können vom Endverbraucher berührt werden, ohne dass Material an den Händen haften bleibt. Auch in einer Verpackung findet kein Materialabtrag statt. Bevorzugt umfasst daher das Gel somit PVOH, Polyethylenglykol(e) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, Glycerin und ein anionisches Copolymer/Polymer. Der Anteil am anionischen Polymer beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, beispielsweise 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels. Sulfopolymere, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, sorgen zudem für einen hervorragenden Glanz der Oberfläche. Zudem bleiben auch Fingerabdrücke nicht erhalten. Daher beträgt der Anteil an Sulfopolymeren, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, insbesondere an den genannten Sulfopolymeren mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, beispielsweise Acusol 590, Acusol 588 oder Sokalan CP50, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 18 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Gelphase. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Gel daher PVOH sowie ein Sulfopolymer, insbesondere die bevorzugten copolymeren Polysulfonate, welche neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure enthalten, und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol.

[0069] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,

- d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
 e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser und
 f) 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 10,5 Gew.-% eines sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, bevorzugt eines Polymers umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere eines Polyacrylatcopolymers mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, sowie
 g) Sowie optional 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0070] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
 b) 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
 c) 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
 d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
 e) < 1 Gew.-% Wasser
 f) 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 10,5 Gew.-% eines sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, bevorzugt eines Polymers umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere eines Polyacrylatcopolymers mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, sowie
 g) 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0071] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellem Geschirrspülmittel um eine Wasch- oder Reinigungsmittelportion in einer wasserlöslichen Umhüllung mit einer oder mehreren Kammern/Kompartimenten. Dabei ist das Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt als Reinigungsmittelinmalportion konfektioniert, so dass es zur Durchführung eines Geschirrspülmaschinendurchlaufs eingesetzt wird und dabei (weitestgehend) im wesentlichen verbraucht wird.

[0072] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0076] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

[0077] 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.

[0078] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch unge-

sättige Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0079] Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebmittel oder Mischungen daraus.

[0080] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8720, M8630, M8312, M8440, M7062, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Weiter geeignet sind Folien, welche unter der Bezeichnung SH2601, SH2504, SH2707 oder SH2701 von Nippon Gohsei vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0081] Die wasserlösliche Umhüllung weist bevorzugt zumindest teilweise einen Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000, insbesondere solche ausgewählt aus Chininsulfat (Bitterwert = 10.000), Naringin (Bitterwert = 10.000), Saccharoseoctaacetat (Bitterwert = 100.000), Chininhydrochlorid und Mischungen daraus auf. Insbesondere ist die äußere Oberfläche der wasserlöslichen Umhüllung zumindest teilweise mit einem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet. In diesem Zusammenhang ist es insbesondere zu bevorzugen, dass die wasserlösliche Umhüllung zu mindestens 50 %, vorzugsweise zu mindestens 75 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 90 % mit dem Bitterstoff mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 beschichtet ist. Das Aufbringen des Bitterstoffs mit einem Bitterwert zwischen 1.000 und 200.000 kann beispielsweise mittels Bedruckung, Besprühens oder Bestreichung erfolgen.

[0082] Erfindungsgemäß weist die wasserlösliche Umhüllung bevorzugt mindestens eine kontinuierlich umlaufende Siegelnaht auf, die im Wesentlichen in einer Ebene liegt. Dies ist prozesstechnisch günstig, da für eine umlaufende Siegelnaht, welche im Wesentlichen in einer Ebene liegt, nur ein einziger Versiegelungsschritt, ggf. unter Benutzung nur eines einzigen Siegelwerkzeug, notwendig ist. Die kontinuierlich umlaufende Siegelnaht führt zu einem besseren Verschluss gegenüber solchen Umhüllungen mit mehreren Siegelnähten und einer hervorragenden Dichtigkeit der Siegelnaht und damit der Umhüllung selbst. Austreten von Produkt aus der Umhüllung, z.B. auf die Oberfläche der Portion wäre nachteilig, da der Konsument dann mit dem Produkt in Kontakt käme. Genau dies soll aber bei einer Wasch- oder Reinigungsmittelportion mit einer wasserlöslichen Umhüllung möglichst vermieden werden.

[0083] Die wasserlösliche Umhüllung kann bevorzugt aus mindestens 2 Verpackungsteilen hergestellt werden. Bevorzugt sind die mindestens zwei Verpackungsteile wasserlöslich, damit in der Geschirrspülmaschine keine Verpackungsteile zurückbleiben, die dann zu Problemen in der Geschirrspülmaschine führen können. Dabei ist es nicht notwendig, dass die mindestens zwei Verpackungsteile unterschiedlich sind. Sie können bevorzugt aus dem gleichen Material und auf die gleiche Art und Weise hergestellt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie, insbesondere um zwei Teile einer wasserlöslichen Folie gleicher Zusammensetzung.

[0084] In einer weiteren Ausführungsform können die mindestens zwei Verpackungsteile aus unterschiedlichem Material, z.B. aus unterschiedlichen Folien oder aus Material mit zwei unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. warm- und kaltwasserlösliche Folie) hergestellt sein. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine wasserlösliche Folie und ein anderer Verpackungsteil, welches durch Spritzguss hergestellt wurde, kombiniert werden.

[0085] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie. Insbesondere kann diese plastische Verformung der Folie durch dem Fachmann bekannte Methoden wie Tiefziehen (mit und ohne Anlegen eines Vakuums), Blas- oder Stempelformen hergestellt werden. Insbesondere umfasst die wasserlösliche Umhüllung mindestens eine zumindest teilweise plastisch verformte Folie, die durch Tiefziehen hergestellt wurde.

[0086] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, welches zusätzlich mindestens eine feste, insbesondere partikuläre Phase sowie optional mindestens eine weitere flüssige/gelförmige oder feste Phase umfasst.

[0087] Die wenigstens eine feste Phase und das wenigstens eine Gel können innerhalb der wasserlöslichen Umhüllung in beliebiger Kombination zueinander angeordnet sein. So kann eine feste Phase auf oder neben einer Gelphase angeordnet sein. In dieser Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, eine feste Phase und eine Gelphase bzw. Gel auf. Es ist auch denkbar, dass eine feste Phase von Gelphasen umgeben ist. Auch ein Einbetten einer Phase in eine andere ist erfindungsgemäß umfasst. In einer weiteren, besonders bevorzugten Anordnung liegt das Gel in gegossener Form, beispielsweise in Form eines Gelkerns vor, der von einer festen Phase umgeben ist. Es können auch 2 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden sein, die mit der wenigstens einen Gelphase gefüllt werden. In dieser Ausführungsform umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei Gelphasen, wobei die zwei Gelphasen unterschied-

liche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0088] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind 3, 4, 5 oder 6 oder mehr voneinander getrennte Kavitäten vorhanden, die mit einer oder mehreren der Gelphasen gefüllt werden. Bevorzugt umfassen solche Wasch- oder Reinigungsmittel 3, 4, 5 oder 6 oder mehr Gelphasen, wobei diese Gelphase die gleichen oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

[0089] "Fest" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Zusammensetzung bei Standardbedingungen (Temperatur 25°C, Druck 1013 mbar) in fester Form vorliegt. Geeignete feste Phasen sind zum einen körnige Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, wie zum Beispiel Pulver und/oder Granulate, insbesondere pulverförmige Phasen. Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind feste Zusammensetzungen/Phasen, welche eine gegenüber dem losen Pulver verstärkte Formstabilität aufweisen, beispielsweise Pulver- oder Granulatzubereitung, welche vor oder nach dem Einschließen in die Folie durch Kompression verdichtet wurden, z.B. durch Rückstellkräfte der Folie nach dem Tiefziehen oder auch direkt komprimierte Zusammensetzungen, wie Komprimat oder Tabletten. Diese mindestens eine feste Phase können in direktem Kontakt mit der gelförmigen Phase stehen. Erfindungsgemäß sind weiterhin Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, insbesondere Mehrkammerbeutel, bei denen die feste und das Gel / die Gelphase in räumlicher Nähe, aber getrennt voneinander vorliegen. Dabei können die beiden Kammern beispielsweise durch eine Folie, insbesondere eine wasserlösliche Folie, oder auch durch eine Siegelnaht (bevorzugt von einer Siegelnaht von 3 mm oder weniger) getrennt sein. Erfindungsgemäß sind daher übereinanderliegende als auch nebeneinander angeordnete Kammern eines Mehrkammerpouches. Weiterhin sind auch Gemische von Ein- oder Mehrkammerbeutel, welche eine erfindungsgemäße gelförmige Phase und davon getrennt mindestens eine feste Phase umfassen, die durch Anordnung, z.B. durch Faltung und Fixierung eines Pouches, oder durch Lagerung in einem Abstand von geringer als 3 mm in Kontakt kommen, beispielsweise in einem Verpackungsbeutel oder einer Vorrichtung zur portionierten Dosierung, erfindungsgemäß.

[0090] Als pulverförmige Phase im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein körniges Gemenge zu verstehen, welches aus einer Vielzahl an losen, festförmigen Partikeln gebildet wird, die wiederum sogenannte Körner umfassen. Erfindungsgemäß umfasst der Begriff pulverförmige Phase Pulver und/oder Granulate gemäß der folgenden Definition.

[0091] Ein Korn ist eine Bezeichnung für die partikulären Bestandteile von Pulvern (Körner sind die losen, festförmigen Partikel), Stäuben (Körner sind die losen festförmigen Partikel), Granulaten (lose, festförmige Partikel sind Agglomerate aus mehreren Körnern) und anderen körnigen Gemengen. Eine bevorzugte Ausführungsform des körnigen Gemenges der Zusammensetzung der festen Phase ist das Pulver und/oder das Granulat, wenn hier von "Pulver" oder "Granulat" gesprochen wird, ist ebenfalls umfasst, dass es sich dabei auch um Mischungen verschiedener Pulver oder verschiedener Granulate handelt. Entsprechend sind mit Pulver und Granulat auch Mischungen verschiedener Pulver mit verschiedenen Granulaten gemeint. Die besagten festförmigen Partikel des körnigen Gemenges weisen wiederum bevorzugt einen Partikeldurchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) von 10 bis 1500 μm , weiter bevorzugt von 200 μm bis 1200 μm , besonders bevorzugt von 600 μm bis 1100 μm , auf. Diese Partikelgrößen können durch Siebung oder mittels eines Partikelgrößenanalysators Camsizer der Fa. Retsch bestimmt werden. Das als feste Phase dienende körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in rieselfähiger Form (besonders bevorzugt als rieselfähiges Pulver und/oder rieselfähiges Granulat) vor. Das Mittel der erfindungsgemäßen Portion umfasst somit wenigstens eine feste Phase eines rieselfähigen, körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere eines Pulvers sowie wenigstens eine, wie zuvor, definierte Gelphase.

[0092] Ein besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, besondere maschinelle Geschirrspülmittelportion, bei denen das Gel / die Gelphase in direktem Kontakt, beispielsweise in einer Kammer, mit der mindestens einen festen, bevorzugt körnigen, Phase enthalten ist.

[0093] Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die wenigstens eine feste Phase und das wenigstens eine Gel in einem unmittelbaren Kontakt miteinander stehen. In diesem Fall soll es keine negative Wechselwirkung zwischen der festen Phase und der Gelphase geben. Keine negative Wechselwirkung bedeutet hier beispielsweise, dass keine Inhaltsstoffe oder Lösungsmittel aus einer Phase in die andere übertreten oder dass die Stabilität, insbesondere Lagerstabilität, bevorzugt bei 4 Wochen und 30 °C Lagertemperatur, und/oder die Ästhetik des Produktes in irgendeiner Form, beispielsweise durch Farbveränderung, Ausbildung von feucht-wirkenden Rändern, unscharf werdenden Grenze zwischen den beiden Phasen oder ähnlichem, beeinträchtigt wird.

[0094] Die wenigstens eine feste Phase der vorliegenden Erfindung umfasst ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere liegt sie in pulverförmiger und rieselfähiger Form vor. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst somit wenigstens eine feste pulverförmige und rieselfähige Phase, sowie wenigstens eine Gelphase, das mindestens eine wasserlösliche Zinksalz, insbesondere Zinksulfat und/oder Zinkacetat, insbesondere Zinkacetat, sowie wenigstens ein Polyvinylalkohol, als Gelbildner mindestens PVOH und/oder dessen Derivate, insbesondere bevorzugt mindestens PVOH, sowie Glycerin umfasst.

[0095] Die Rieselfähigkeit eines körnigen Gemenges, insbesondere eines pulverförmigen Feststoffes, der pulverförmigen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats betrifft sein Vermögen, unter eigenem Gewicht frei zu rieseln.

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

[0096] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen festen Phasen weisen einen Schüttwinkel/Böschungswinkel von 26 bis 35, von 27 bis 34, von 28 bis 33, wobei der Schüttwinkel gemäß der unten genannten Methode nach 24 h nach der Herstellung des körnigen Gemenges der festförmigen Zusammensetzung, insbesondere der pulverförmigen festen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats und Lagerung bei 20 °C bestimmt wird, auf. Solche Schüttwinkel haben den Vorteil, dass die Befüllung der Kavitäten mit der wenigstens einen festen, bevorzugt körnigen Phase vergleichsweise schnell und präzise erfolgen kann.

[0097] Zur Bestimmung des Schüttwinkels (oder auch Böschungswinkel genannt) der wenigstens einen festen, bevorzugt körnigen Phase wird ein Pulvertrichter mit 400ml Inhalt und einem Ablauf mit einem Durchmesser von 25mm gerade in ein Stativ gehängt. Der Trichter wird mittels eines manuell zu bedienenden Rändelrads mit einer Geschwindigkeit von 80 mm/min nach oben gefahren, so dass das körnige Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver herausrieselt. Dadurch bildet sich ein sogenannter Schüttkegel. Die Schüttkegelhöhe und der Schüttkegeldurchmesser werden für die einzelnen festen Phasen bestimmt. Aus dem Quotienten der Schüttkegelhöhe und dem Schüttkegeldurchmesser * 100 berechnet sich der Böschungswinkel.

[0098] Besonders geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche pulverförmigen Phasen, bevorzugt die Pulver und/oder Granulate, z.B. die Pulver die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 50, insbesondere größer als 55%, besonders bevorzugt größer als 60%, insbesondere bevorzugt zwischen 63 % und 80 %, beispielsweise zwischen 65 % und 75 % aufweisen. Insbesondere geeignet sind solche körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere solche Pulver und/oder Granulate, die eine Rieselfähigkeit in % zum vorstehend angegebenen Standardprüfstoff von größer als 40 %, bevorzugt größer als 45 %, insbesondere größer als 50 %, besonders bevorzugt größer als 55 %, insbesondere bevorzugt größer als 60 % aufweisen, wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird.

[0099] Geringere Werte für die Rieselfähigkeit sind eher nicht geeignet, da aus prozesstechnischer Sicht eine genaue Dosierung des körnigen Gemenges, insbesondere der pulverförmigen Phase, bevorzugt des Pulvers und/oder Granulats, z.B. des Pulvers notwendig ist. Insbesondere die Werte größer 50 %, insbesondere größer 55 %, bevorzugt größer 60 % (wobei die Messung der Rieselfähigkeit 24 h nach der Herstellung des Pulvers und Lagerung bei 20 °C durchgeführt wird) haben sich als vorteilhaft erwiesen, da sich durch die gute Dosierbarkeit der körnigen Gemenge, insbesondere der pulverförmigen Phasen, bevorzugt der Pulver und/oder Granulate, z.B. Pulver nur geringe Schwankungen in der dosierten Menge bzw. der Zusammensetzung ergeben. Die genauere Dosierung führt zu einer gleichbleibenden Produktleistung, wirtschaftliche Verluste durch Überdosierung werden so vermieden. Weiterhin ist es vorteilhaft, dass die körnigen Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver gut dosierbar sind, so erreicht man einen schnelleren Ablauf des Dosierprozesses. Weiterhin wird durch eine solch gute Rieselfähigkeit besser vermieden, dass das körnige Gemenge, insbesondere die pulverförmige Phase, bevorzugt das Pulver und/oder Granulat, z.B. das Pulver auf den Teil der wasserlöslichen Umhüllung gelangt, die für die Herstellung der Siegelnaht vorgesehen ist und daher möglichst körnchenfrei, insbesondere pulverfrei bleiben soll.

[0100] Das als feste Phase dienende körnige Gemenge der festförmigen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in rieselfähiger Form (besonders bevorzugt als rieselfähiges Pulver und/oder rieselfähiges Granulat) vor. Das Mittel der erfindungsgemäßen Portion umfasst somit bevorzugt wenigstens eine feste Phase eines rieselfähigen, körnigen Gemenges einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere eines Pulvers sowie wenigstens ein zuvor definiertes Gel bzw. eine zuvor definierte Gelphase.

[0101] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfasst vorzugsweise wenigstens ein Tensid. Dieses Tensid ist ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und kationischen Tenside. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann auch Mischungen aus mehreren Tensiden, die aus derselben Gruppe ausgewählt sind, enthalten.

[0102] Erfindungsgemäß umfassen die wenigstens eine feste, bevorzugt körnige Phase und/oder das Gel wenigstens ein Tensid. Es ist möglich, dass nur die wenigstens eine feste, bevorzugt körnige Phase oder nur das Gel wenigstens ein Tensid umfassen. Umfassen beide Phasen ein Tensid, so handelt es sich vorzugsweise um voneinander verschiedene Tenside. Es ist jedoch auch möglich, dass feste und Gelphase dasselbe Tensid oder dieselben Tenside aufweisen. Erfindungsgemäße wenigstens eine feste und/oder Gelphasen enthalten vorzugsweise mindestens ein nichtionisches

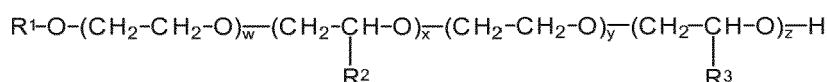
Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside, wie beispielsweise Alkylglykoside, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, Polyhydroxyfettsäureamide oder Aminoxide. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside werden im Folgenden näher spezifiziert.

[0103] Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0104] Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0105] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0106] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- beziehungsweise AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



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

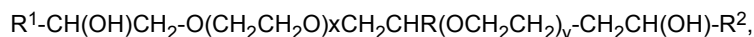
[0107] Bevorzugte Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0108] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² beziehungsweise R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ beziehungsweise -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² beziehungsweise R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0109] Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside der festen Phase sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel R¹O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR², wobei

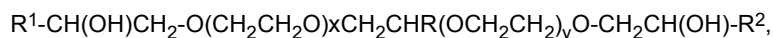
R¹ und R² unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ und CHR³CHR⁴ steht, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

[0110] Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



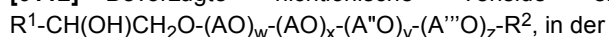
wobei R, R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0111] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



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

[0112] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel

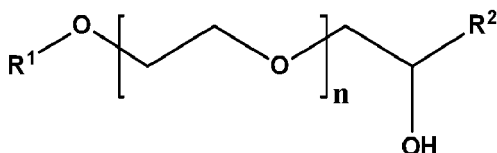


- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R² für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für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

Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

[0113] Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

[0114] Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der folgenden Formel



neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei n für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R¹ für C₇ bis C₁₃, n für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R² für C₈ bis C₁₂ steht.

[0115] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether.

[0116] Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃-, -CH₂CH₃-, -CH₂CH₂-CH₃-, -CH(CH₃)₂-, vorzugsweise jedoch für -CH₃- steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³= -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0117] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x > 2$ ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0118] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x > 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0119] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

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

[0120] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0121] Bevorzugt enthält die wenigstens eine feste und/oder das Gel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des Gels vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.

[0122] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid der festen und/oder Gelphase ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen; R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

[0123] Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

[0124] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0125] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside (Niotenside) nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden.

[0126] Insbesondere bevorzugt sind in der wenigstens einen festen Phase solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0127] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0128] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten (PO) im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- beziehungsweise Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

[0129] Weitere besonders bevorzugt in der festen Phase einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0130] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der festen Phase(n) beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

[0131] Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der Gelphase(n) beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

[0132] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- e) < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser und
- f) 0,4 bis 2,3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
- g) 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 10,5 Gew.-% eines sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, bevorzugt eines Polymers umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere eines Polyacrylatcopolymers mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, sowie
- h) Sowie optional 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0133] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, umfassend ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,

- a) 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH,
- b) 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
- c) 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
- d) 13,5 bis -16,5 Gew.-% Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol,
- e) < 1 Gew.-% Wasser und

- f) von 0,5 bis 1,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e)
 g) Optional 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 10,5 Gew.-% eines sulfonsäuregruppenhaltigen Polymers, bevorzugt eines Polymers umfassend mindestens ein sulfonsäuregruppenhaltiges Monomer und wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere eines Polyacrylatcopolymers mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, sowie und
 h) Sowie optional 0,3 bis 0,6 Gew.-% eines Zinksalzes, bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat.

[0134] Als anionische Tenside eignen sich in den Mitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül.

[0135] Anstelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

[0136] Tenside beeinflussen die Opazität der Gelphase. In einer anderen Ausführungsform ist das Gel daher frei von nichtionischen Tensiden, insbesondere frei von Tensiden. "Frei von" bedeutet, dass das Gel weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kein Tensid bzw. kein nichtionisches Tensid) enthält.

[0137] Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass sie in der wenigstens einen festen und/oder der wenigstens einen Gelphase, insbesondere in der festen Phase, weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt kein anionisches Tensid enthalten.

[0138] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Gel weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels umfasst. Bevorzugt ist das Gel im Wesentlichen frei von Aniontensiden. Im Wesentlichen frei bedeutet, dass das Gel weniger als 0,05 Gew.-% Aniontensid jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels enthält.

[0139] Es hat sich in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die Anwesenheit von 1 Gew.-% Aniontensid in der wenigstens einen Gelphase zu schlechterem Schaumverhalten sowie schlechterem Klarspülverhalten der Gesamtzusammensetzung führt. Weiterhin beeinflussen höhere Mengen an Aniontensiden die Aushärtung negativ. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Gel weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,05 Gew.-% Fettsäuresalze bzw. Seifen.

[0140] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das Gel Zucker aufweisen. Zucker umfassen erfindungsgemäß Zuckeralkohole, Monosaccharide, Disaccharide sowie Oligosaccharide. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Gel mindestens einen von Glycerin verschiedenen Zuckeralkohol, bevorzugt mindestens ein Monosaccharid- oder Disaccharid-Zuckeralkohol. Insbesondere bevorzugt sind Mannitol, Isomalt, Lactit, Sorbitol, Threit, Erythrit, Arabit und Xylitol. Besonders bevorzugte Monosaccharid-Zuckeralkohole sind Pentitole und/oder Hexitole. Ganz besonders bevorzugt ist Xylitol und/oder Sorbitol.

[0141] In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel Disaccharide, insbesondere Saccharose, umfassen. Der Anteil an Saccharose beträgt 0 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelphase. In höheren Mengen löst sich der Zucker nicht vollständig in der Gelphase und führt zu einer Trübung derselben. Durch den Einsatz von Zucker, insbesondere in einem Anteil von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% wird die Feuchteentwicklung reduziert und damit die Haftung zur wenigstens einen festen, bevorzugt partikulären Phase verbessert.

[0142] Der Einsatz von Buildersubstanzen (Gerüststoffen) wie Silikaten, Aluminiumsilikaten (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe, vorzugsweise wasserlöslicher Buildersubstanzen, kann von Vorteil sein.

[0143] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

[0144] Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugs-

weise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

[0145] Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0146] Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0147] Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0148] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0149] Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0150] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0151] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet. In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

[0152] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate, soweit regulatorisch zulässig, enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln, soweit regulatorisch zulässig, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0153] Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.

[0154] Weitere besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.

[0155] Der Gew.-%-Anteil des Weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroscopicität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

[0156] Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1100 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0157] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0158] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

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

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

[0161] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilinasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

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

[0163] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

[0164] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0165] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

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

[0167] Alternativ können die Enzyme für die wenigstens eine feste und/oder das Gel verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien- undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

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

[0169] Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Wasch- oder Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

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

[0171] Als weiteres Lösungsmittel enthalten erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mindestens ein Alkanolamin. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten. In bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteln ist das Gel im wesentlichen frei von Alkanolamin, d.h. das Gel enthält weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% Alkanolamin und das Alkanolamin ist nur in der wenigstens einen festen Phase enthalten.

[0172] Zusätzlich zu den o.g. Zinksalzen können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol®

(BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glas-korrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

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

[0174] Ein bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere maschinelles Geschirrspülmittel, umfasst vorzugsweise weiterhin ein Bleichmittel, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator. Diese sind, soweit vorhanden, ausschließlich in der wenigstens einen festen Phase enthalten.

[0175] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

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

[0177] Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder- carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (mit OAc = OC(O)CH₃).

Portion:

[0178] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst bevorzugt wenigstens eine feste, bevorzugt körnige Phase und wenigstens ein Gel bzw. eine Gelphase. Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene feste Phasen aufweisen; ebenso kann es eine, zwei, drei, vier oder mehr voneinander verschiedene Gelphasen aufweisen. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eine feste Phase und eine Gelphase. Besonders bevorzugt umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei feste Phasen und eine Gelphase. Bevorzugt umfasst es zwei feste Phasen und zwei Gelphasen. Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der das Wasch- oder Reinigungsmittel drei feste Phasen und eine oder zwei Gelphasen umfasst.

[0179] Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit der wenigstens einen festen, bevorzugt körnigen Phase zur Gesamtheit der wenigstens einen Gelphase in der Regel Phase 40:1 bis 2:1, insbesondere 20:1 bis 4:1, bevorzugt 14:1 bis 6:1 beispielsweise 12:1 bis 8:1. Das Gesamtgewicht aller Phase in einer Wasch- oder Reinigungsmittelportion kann zwischen 8 und 30 g, insbesondere 10 bis 25 g, bevorzugt 12 bis 21 g, beispielsweise 13 bis 17 g pro Wasch- oder Reinigungsmittelportion betragen. In diesem Gewichtsverhältnis ergibt sich eine gute Konzentration an den jeweiligen Inhaltsstoffen der festen beziehungsweise Gelphase in einem Reinigungsvorgang.

[0180] Erfindungsgemäß grenzen die wenigstens eine feste Phase und das Gel voll- oder teilflächig aneinander. Dabei ist es bevorzugt, dass die beiden Phasen unmittelbar aneinander grenzen.

[0181] Grenzen die wenigstens eine feste Phase und das Gel unmittelbar voll- oder teilflächig aneinander, ist die Stabilität neben einer möglichst kurzen Erstarrungszeit der wenigstens einen Gelphase wichtig. Stabilität bedeutet hier, dass in der Gelphase enthaltene Bestandteile nicht in die wenigstens eine feste Phase übertreten, sondern auch nach einer längeren Lagerung die wenigstens eine feste Phase und das Gel optisch getrennt voneinander vorliegen und nicht miteinander in Wechselwirkung treten, wie z.B. Diffusion flüssiger Bestandteile von einer in die andere Phase oder Reaktion von Bestandteilen einer Phase mit denen in der anderen Phase.

[0182] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, in dem die Oberfläche in an sich bekannter Weise unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels bearbeitet wird. Insbesondere wird dabei die Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in Kontakt gebracht. Die Reinigung erfolgt dabei insbesondere mit einer Reinigungsmaschine, bevorzugt mit einer Geschirrspülmaschine.

[0183] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, wie vorstehend beschrieben, zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, insbesondere in maschinellen Geschirrspülmaschinen.

[0184] Für die Verwendung bzw. das Verfahren gilt entsprechend das vorstehend für die Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, konkret offenbarte.

[0185] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionspackungen wie vorstehend beschrieben, die ein Produkt mit wenigstens einem festen Gelphase gemäß den vorstehenden Ausführungen enthält, umfassend:

- a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde; optional enthaltend einen Steg zur Unterteilung des Bodens der 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 einer Gelphase gemäß den vorstehenden Ausführungen (insbesondere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6);
- e) optional Befüllen der offenen Kammer oder Teilen davon mit wenigstens einer weiteren Gelphase, wie sie vorstehend beschrieben sind, wobei diese zweite Gelphase optional von der Gelphase gemäß d) verschieden sein kann;
- f) Optional Erstarren Lassen der wenigstens einen Gelphase;
- g) optional anschließend Befüllung der offenen Kammer mit wenigstens einer weiteren Phase, welche bevorzugt ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung umfasst, insbesondere einer pulverförmigen Phase, die von der wenigstens einen Gelphase verschieden ist;
- h) Bereitstellung eines zweiten wasserlöslichen Films 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.

[0186] Ein weiterer Gegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und/oder Reinigungsmittelportionspackungen, gemäß den vorstehenden Ausführungen, wie vorstehend beschrieben, die ein Produkt mit wenigstens einer ersten und wenigstens einer, davon verschiedenen, zweiten Phase enthält, umfassend:

- a) Bereitstellen einer Form mit mindestens einer Formmulde; optional enthaltend einen Steg zur Unterteilung des Bodens der 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 einer Phase, welche ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung umfasst, insbesondere einer ersten pulverförmigen Phase;
- e) Bereitstellen einer zweiten Form mit mindestens einer zweiten Formmulde; optional enthaltend einen Steg zur Unterteilung des Bodens der Formmulde
- f) Zuführen einer zweiten wasserlöslichen Folie auf die zweiten Formmulde;

- g) Ausbilden einer zweiten offenen Kammer in der zweiten Formmulde, durch Verformung der wasserlöslichen Folie;
 h) Befüllen der zweiten offenen Kammer oder Teilen davon mit wenigstens einer Gelphase, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6;
 i) Optional Befüllen der zweiten offenen Kammer oder Teilen davon aus Schritt h) mit wenigstens einer weiteren Gelphase gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei diese wenigstens eine weitere Gelphase optional von der Gelphase gemäß h) verschieden ist;
 j) Optional Erstarren Lassen der Gelphase(n);
 k) Übereinander Bringen der zwei offenen Kammer, zur Versiegelung der Portionspackung an einem Versiegelungsbereich, wobei die befüllten Bereiche zueinander weisen;
 l) Versiegeln der offenen Kammern miteinander.

[0187] Soweit in der vorliegenden Anmeldung festgehalten ist, dass das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel im Ganzen oder im Gel, etwas umfasst, ist ebenfalls als offenbart anzusehen, dass Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die jeweilige Phase daraus bestehen kann. Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in nicht limitierender Weise beschrieben.

Ausführungsbeispiele:

[0188] Es wurden erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt, die eine Gelphase oder eine feste Phase und eine Gelphase umfassten. Hierbei wurden unterschiedliche Geometrien realisiert. Weiterhin wurden Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt, die zwei feste Phasen und eine Gelphase umfassten. Ebenfalls wurden Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt, die eine feste Phase sowie 3, 4 und 5 Gelphasen, (gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung) umfassten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase (sofern nichts anderes angegeben).

Tabelle 1: Die Gele hatten die folgenden Zusammensetzungen (Angaben jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Gelphase):

	Gew.-%	Gew.-%
Wasserlösliches Zink-Salz (bevorzugt Zinkacetat-Anhydrat)	0	0,3-0,6
Glycerin	23,0-29,5	25-28
1,3-Propandiol	27 - 35	30,5-33
Polycarboxylat Copolymer mit Sulfonsäurehaltigen Gruppen	5-10,5	7-10,5
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	0-2,3	0,5-1,5
Polyethylenglykol mittl. Mr 200-600, (beispielsweise PEG 400 (INCI))	12-18,5	12-18,5
PVOH	12-18	12,7-15,5
Farbstofflösung	0,0 - 1,5	0,0 - 1,5
Misc., weitere Aktivstoffe, organische Lösungsmittel, Parfüm, Prozesshilfsmittel	Add 100	Add 100

[0189] Die festen Phasen und das Gel konnten beliebig miteinander kombiniert werden. Die räumliche Ausgestaltung der Gelphase, die nach dem Vermischen der Inhaltsstoffe flüssig und innerhalb einer Erstarrungszeit von maximal 1 Minuten formstabil war, wurde durch die räumliche Ausgestaltung der festen Phase sowie durch handelsübliche oder selbst designte Formen vorgegeben. Es wurde eine wasserlösliche Umhüllung in Form eines offenen Pouches durch Tiefziehen einer PVOH-haltigen Folie (Monosol M8630) hergestellt. In diese offene Kavität wurde eine flüssige Zusammensetzung gegossen, welche nach dem Aushärten das Gel ergab, der offene Pouch wurde dann durch Auflegen einer zweiten Folie und Versiegelung mittels Heißsiegelung versiegelt.

[0190] Für die Messung der Synärese werden aus dem zu prüfenden Gel Ellipsoide (Gießlinge) gegossen (Bemaßung: b=16,6, l=23mm, h=5mm+2mm Steg). Gelagert wurden diese Gießlinge ein und sieben Tage bei Raumtemperatur (20 °C). Zur Bestimmung der Masse-Verhältnisse wurden die Ellipsoide (pro Messung, je 15 Stück) mit einem saugfähigen

EP 4 067 466 A1

Tuch abgetupft und der Anteil abgetupfter Flüssigkeit gegenüber der Masse des zurückbleibenden Gießlings bestimmt.

[0191] Für die Messung der Erstarrungszeit wird eine Vorrichtung mit zwei verschiedenen Rampen genutzt. Dabei ist die Länge des vorderen Rampenbereich: 300mm, Winkel 28°, Breite von 100 auf 80mm verjüngend; die Länge des hinteren Rampenbereich: 200mm, Winkel 110°, Breite von 80mm auf 65mm verjüngend. Die Vorrichtung weist eine Temperatur von 25°C +/-2°C auf. Es werden 50 g des zu prüfenden Gels bei einer Temperatur von 125 °C auf die Rampe gegossen und die Zeit gemessen, die das auf der Rampe herunterfließende Gel bis zur Erstarrung benötigt.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Gelphase

In Gew.-%	E1	E2	E2
Zinkacetat wasserfrei	0,5	0,5	0,5
Polymer, umfassend Acrylsäure- und Amidopropylsulfonsäure-haltige Monomere	10	10	10
1,3-Propandiol	32	32	32
Glycerin	26	26	26
Nichtionisches Tensid*	0	1,5	0,8
PEG 400	15	15	15
PVOH (Mowiol 4-88)	15	15	15
Misc (u.a Prozesshilfsmittel, pH-Stellmittel, Parfum, Farbstoff, Restwasser)	Add 100	Add 100	Add 100
Gelierzeit / min	< 30 s	< 30 s	< 30 s
* Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, endcapped			

[0192] Alternativ einsetzbar auch Fettalkoholethoxylat, bevorzugt 20-40 EO ohne endcap.

[0193] Gemäß Tabelle 2 wurden entsprechende Formulierungen hergestellt. Die Formulierungen E1 und E2 zeigten nach 7 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur eine Synärese von weniger als 1,5 %.

Tabelle 3: Die festen körnigen Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung, insbesondere pulverförmigen und rieselfähigen Phasen wiesen die folgende bevorzugte Zusammensetzung auf:

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

(fortgesetzt)

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

[0194] 1,0 g der Gelphasen gemäß Tabelle 2 wurden in einem Pouch umfassend Polyvinylalkohol eingefüllt (wie oben beschrieben). Zusätzlich wurden darauf feste Phasen in Form eines rieselfähigen Feststoffes gemäß Tabelle 3 in einer Menge von 17,5 g aufgebracht und wie oben beschrieben versiegelt. Es erfolgte trotz Zugabe der partikulären Phase auf das Gel nach nur 30 sec nach Einbringung des gelösten Gels in die entsprechenden Mulden der tiefgezogenen Folie keine Vermischung von Gel und partikulärer Phase.

Patentansprüche

- Wasch- oder Reinigungsmittel, bevorzugt Geschirrspülmittel, insbesondere maschinellen Geschirrspülmittel, umfassend ein Gel, bevorzugt ein bei Raumtemperatur (20 °C) festes Gel, welches, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels,
 - 10 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%, insbesondere 12,7 bis 15,5 Gew.-% PVOH und/oder dessen Derivate,
 - 27 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30,5 bis 33 Gew.-%, insbesondere 31 bis 32 Gew.-% 1,3 Propandiol,
 - 23 bis 29,5 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 28 Gew.-% Glycerin,
 - 12 bis 18,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, insbesondere 13,5 bis 16,5 Gew.-% Polyalkylenglykol, und
 - < 5 Gew.-%, bevorzugt < 1 Gew.-% Wasser
 enthält.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komponente d) Polyethylenglykole, bevorzugt Polyethylenglykol(en) mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 g/mol, insbesondere von 350 bis 450 g/mol, beispielsweise um 400 g/mol, in einer Menge von 13,5 bis 16,5 Gew.-%, eingesetzt werden.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Gel mindestens ein weiterer Inhaltsstoff, bevorzugt zwei, drei, vier oder mehr Inhaltsstoffe enthalten sind, welche bevorzugt ausgewählt sind aus Farbstoffen, Glaskorrosionsinhibitoren, anionischen Polymeren, nichtionischen Tensiden, Silberschutz, Parfüms, Salze, pH-Stellmittel sowie weiteren Prozesshilfsmittel.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Zinksalz, insbesondere Zinkacetat, bevorzugt, Zinkacetat-Anhydrat, in einer Menge von 0,001 bis 0,8 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,3 bis 0,6 Gew.-% enthalten ist.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein anionisches Polymer, insbesondere ein Polyacrylat-Copolymer, bevorzugt ein Polyacrylat-Terpolymer (AMPS-Acrylat, hydrophob modif. Terpolymer), Menge von 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 10,5 Gew.-% enthalten ist.
- Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein nichtionisches Tensid, bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 7,5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,4 bis 2,3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-% enthalten ist.

7. Wasch- oder Reinigungsmittelportion, umfassend mindestens ein Gel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in einer wasserlöslichen Umhüllung.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol umfasst.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als wenigstens eine zusätzliche Phase ein körniges Gemenge einer festförmigen Zusammensetzung enthalten ist, welches bevorzugt pulverförmig, insbesondere pulverförmig und rieselfähig ist.
10. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als wenigstens die zusätzliche Phase mindestens einen bevorzugt mehrere Inhaltsstoffe umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Gerüststoffen (bevorzugt Carbonate, und/oder Citrate), Komplexbildnern (insbesondere Aminocarboxylate, bevorzugt MGDA und/oder GLDA bzw. deren Salze), Bleichmitteln (insbesondere Percarbonat), Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmitteln, Enzymen (bevorzugt Protease(n) und/oder Amylase(n)), nichtionischen Tensiden und Prozesshilfsmitteln sowie Mischungen daraus.
11. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gelphase weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase umfasst.
12. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Geschirrspülmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr ist.
13. Verwendung eines Gels gemäß Anspruch 1 bis 6, oder einer Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 7 bis 12 zur maschinellen Reinigung von Geschirr.
14. Verfahren zur maschinellen Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gel gemäß Anspruch 1 bis 6 bzw. eine Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 7 bis 12 in einer Geschirrspülmaschine zum Einsatz kommt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 16 5813

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	DE 10 2018 212204 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 23. Januar 2020 (2020-01-23) * Absätze [0021], [0039] - [0042], [0083] - [85198]; Ansprüche; Tabellen 1, 3 *	1-14	INV. C11D3/20 C11D3/37 C11D17/00
A	DE 10 2019 210893 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. Januar 2021 (2021-01-28) * Seiten 5, 6, 77; Ansprüche; Beispiele *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 7. September 2021	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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 21 16 5813

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.

07-09-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102018212204 A1	23-01-2020	DE 102018212204 A1	23-01-2020
			EP 3599269 A1	29-01-2020
15			US 2020024549 A1	23-01-2020
	DE 102019210893 A1	28-01-2021	DE 102019210893 A1	28-01-2021
			WO 2021013409 A1	28-01-2021
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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