



(11) **EP 3 733 825 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.11.2020 Patentblatt 2020/45**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/20** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/37** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/384** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 17/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 17/04** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **20173373.0**

(22) Anmeldetag: **20.07.2016**

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

(30) Priorität: **23.07.2015 DE 102015213943**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
**16751497.5 / 3 325 595**

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

(72) Erfinder:  
• **Kurth, Oliver  
40764 Langenfeld (DE)**  
• **Vockenroth, Inga Kerstin  
40227 Düsseldorf (DE)**  
• **Matulla, David  
40723 Hilden (DE)**  
• **Blank, Volker  
51375 Leverkusen (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 07-05-2020 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten  
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL UMFASSEND WENIGSTENS ZWEI PHASEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, mit zwei voneinander verschiedenen Phasen.

**EP 3 733 825 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, mit wenigstens zwei voneinander verschiedenen Phasen.

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

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

**[0004]** Ferner haben sich die Verbraucher an ein bequemes Dosieren von vorportionierten maschinellen Wasch- oder Reinigungsmitteln, wie Geschirrspülmitteln, gewöhnt und nutzen diese Produkte in Form von Tabletten (feste Wasch- oder Reinigungsmittel) oder in Form von Beuteln, die mit einem üblicherweise mit einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel befüllt sind, wobei auch mit Pulver gefüllte Beutel als Einmalportionen möglich sind. Einmalportionen in wasserlöslichen Beuteln erfreuen sich beim Verbraucher nicht nur deshalb zunehmender Beliebtheit, weil der Verbraucher mit der chemischen Zusammensetzung nicht mehr in Berührung kommt, sondern nicht zuletzt auch wegen der attraktiven Optik der Beutel. Die Optik der Dosierungsform nimmt zunehmend an Bedeutung. Neben einer guten Reinigungsleistung und einer ausreichenden Lagerstabilität ist eine gute Optik einer der Entscheidungsgründe für die Wahl eines Produktes. In Beuteln gelagerte Produkte verändern jedoch häufig ihr optisches Aussehen, was für den Verbraucher oft Assoziationen mit einer verminderten Leistungsfähigkeit und mit einer schlechteren Reinigungsleistung hervorruft.

**[0005]** Aus Sicht des Verbrauchers ist es nun wünschenswert, die Vorteile beider Angebotsformen zu kombinieren und eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Darreichungsform insbesondere für üblicherweise flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen. Dabei soll sowohl eine Einmalportionierung möglich sein und gleichzeitig ein für den Verbraucher optisch ansprechendes Aussehen erreicht werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch eine Formulierung einer flexiblen Phase, welche mit einer festen Phase kombiniert wird, dieses Ziel erreicht werden kann.

**[0006]** In einer ersten Ausführungsform wird die der vorliegenden Anmeldung zu Grunde liegende Aufgabe daher gelöst durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches wenigstens eine erste Phase und wenigstens eine hiervon verschieden zweite Phase umfasst, wobei die wenigstens eine erste Phase fest ist und die wenigstens eine zweite Phase wenigstens ein Polymer sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol umfasst.

**[0007]** 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 erste Phase eindeutig von der wenigstens einen zweiten Phase zu unterscheiden. Weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als eine erste 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 zweite Phasen vorliegen. Auch in diesem Fall ist eine optische Unterscheidung der Phasen, beispielsweise auf Grund eines Farb- oder Transparenzunterschiedes möglich. Phasen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit in sich abgeschlossene Bereiche, die vom Verbraucher optisch mit dem bloßen Auge voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Phasen können bei der Verwendung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase in Wasser löst und somit die Geschwindigkeit und die Reihenfolge der Freisetzung der in der jeweiligen Phase enthaltenen Inhaltsstoffe.

**[0008]** Erfindungsgemäß ist die wenigstens eine zweite Phase bei Raumtemperatur formstabil. Bei der Herstellung wird das wenigstens eine Polymer mit dem wenigstens einen mehrwertigen Alkohol in Kontakt gebracht. Hierdurch erhält man eine fließfähige Mischung, welche in eine gewünschte Form gebracht werden kann. Nach einem gewissen Zeitraum erhält man eine zweite Phase, 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. Dabei gibt die wenigstens eine zweite Phase auf Druck nach, verformt sich hierdurch jedoch nicht, sondern kehrt nach Wegfall des Drucks in den Ausgangszustand zurück. Die wenigstens eine zweite Phase ist vorzugsweise elastisch, insbesondere linear-elastisch. Die wenigstens eine zweite Phase ist zudem vorzugsweise transparent, wodurch sich ein guter optischer Eindruck ergibt.

**[0009]** Die wenigstens eine zweite Phase ist schnittfest. Sie kann beispielsweise mit einem Messer nach der Erstarrung geschnitten werden, ohne dass sie, außer dem durchgeführten Schnitt, weiter zerstört wird. Weiterhin ist die wenigstens eine zweite Phase insbesondere flexibel. Auf Grund der Flexibilität und Elastizität kann sie eine beliebige Form annehmen. Dies bedeutet auch eine Bruchfestigkeit, wodurch eine gute Handhabung insbesondere im Hinblick auf Transport und

Lagerung aber auch den Verbrauch ermöglicht wird.

**[0010]** 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.

**[0011]** "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.

**[0012]** 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.

**[0013]** 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.

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die wenigstens eine erste Phase in komprimierter Form vor. In dieser Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel somit wenigstens eine erste feste, komprimierte Phase, sowie wenigstens eine zweite Phase, die wenigstens ein Polymer, sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol umfasst.

**[0015]** An Formulierungen der wenigstens einen zweiten Phase werden bestimmte Mindestanforderungen gestellt. So muss, wie bereits ausgeführt, die zweite Phase innerhalb einer möglichst kurzen Zeit erstarren. Lange Erstarrungszeiten würden zu einer langen Produktionsdauer und damit zu hohen Kosten führen. Erfindungsgemäß bedeutet Erstarrungszeit der Zeitraum, innerhalb dessen bei der Herstellung die wenigstens eine zweite Phase von einem fließfähigen in einen bei Raumtemperatur nicht-fließfähigen, formstabilen Zustand übergeht. Unter Raumtemperatur ist dabei eine Temperatur von 20 °C zu verstehen. Dies kann, ohne jedoch beschränkend zu wirken, durch eine Vernetzung des wenigstens einen Polymers erfolgen.

**[0016]** Weiterhin muss die zweite Phase lagerstabil sein, und zwar bei üblichen Lagerbedingungen. Die erfindungsgemäße zweite Phase 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 Waschmaschine. Für eine solche Lagerung sollte die zweite Phase stabil sein. Somit sollte die zweite Phase insbesondere auch nach einer Lagerzeit von beispielsweise 4 bis 12, 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.

**[0017]** Optisch sollte sich die Oberfläche der zweiten Phase beispielsweise durch einen ausgeprägten Glanz deutlich von der ersten Phase unterscheiden. Die Oberfläche der festen wenigstens einen erste Phase ist üblicherweise nicht glänzend sondern matt, glanzlos oder stumpf, so dass durch einen Glanz eine gute Unterscheidung, welche das Wasch- oder Reinigungsmittel für den Verbraucher attraktiv macht, möglich ist.

**[0018]** 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 zweiten Phase ist unerwünscht. Auch hier ist zum einen der optische Eindruck von Relevanz. Durch den Austritt von Flüssigkeit, wie beispielsweise Lösungsmittel, kann die Stabilität der zweiten Phase beeinflusst werden, so dass die Bestandteile nicht mehr stabil enthalten sind und dadurch auch die Wasch- bzw. Reinigungswirkung beeinflusst werden kann.

**[0019]** Des Weiteren sollte es möglich sein, dass die wenigstens eine erste Phase und die wenigstens eine zweite Phase in einem unmittelbaren Kontakt miteinander stehen. In diesem Fall soll es keine negative Wechselwirkung zwischen der ersten Phase und der zweiten Phase 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.

**[0020]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine besonders gute Lagerstabilität erreicht wird, wenn die zweite Phase im Wesentlichen wasserfrei ist. Dies bedeutet, dass die zweite Phase bevorzugt im Wesentlichen frei von Wasser ist. "Im Wesentlichen frei" bedeutet hier, dass in der zweiten Phase 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 kein Wasser als Lösungsmittel zur Herstellung der zweiten Phase eingesetzt. Der Anteil an Wasser in der zweiten Phase beträgt insbesondere 15 Gew.-% oder weniger oder 10 Gew.-% oder weniger, besonders 7 Gew.-%, oder weniger, insbesondere 6 Gew.-% oder 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 2 Gew.-% oder weniger, insbesondere 1 Gew.-% oder weniger, besonders 0,5 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,1 Gew.-% oder 0,05 Gew.-% oder weniger. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase.

**[0021]** Die wenigstens eine zweite Phase umfasst wenigstens ein Polymer. Das wenigstens eine Polymer ist insbesondere geeignet, ein Netzwerk auszubilden. Erfindungsgemäß kann die wenigstens eine zweite Phase ein Polymer, zwei oder mehr voneinander verschiedene Polymere aufweisen. Insbesondere weist sie ein, zwei oder mehrere, insbesondere ein oder zwei, bevorzugt ein Polymer, welches zur Ausbildung eines Netzwerkes geeignet ist, auf. Darüber hinaus kann die wenigstens eine zweite Phase ein oder mehrere Polymere aufweisen, die kein Netzwerk ausbilden, jedoch zu einer Verdickung und damit der Erhöhung der Formstabilität der wenigstens einen zweiten Phase führen, sogenannte Verdickungspolymere. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine zweite Phase daher wenigstens ein, bevorzugt ein Polymer zur Netzwerkbildung sowie ein oder mehrere Verdickungspolymere.

**[0022]** Bevorzugt umfasst die wenigstens eine zweite Phase PVA (Polyvinylalkohol) und/oder Gelatine als zur Netzwerkbildung geeignete Polymere. Weiterhin bevorzugt umfasst die wenigstens eine zweite Phase ein Verdickungspolymer und insbesondere Polycarboxylate als Verdickungspolymer. Polyvinylalkohole sind thermoplastische Kunststoffe, die als weißes bis gelbliches Pulver meistens durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden. Polyvinylalkohol (PVA) ist beständig gegen fast alle wasserfreien organischen Lösemittel. Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einer Molmasse von 30.000 bis 60.000 g/mol.

**[0023]** Gelatine ist ein Stoffgemisch aus geschmacksneutralem tierischem Protein. Hauptbestandteil ist denaturiertes bzw. hydrolysiertes Kollagen, welches aus dem Bindegewebe verschiedener Tierarten produziert wird. Gelatine fehlt die essentielle Aminosäure Tryptophan, so dass es nicht als vollwertiges Protein gilt. Gelatine quillt in Wasser auf und löst sich beim Erwärmen ab etwa 50 °C. Beim Abkühlen bildet sich ein Gel aus, welches bei erneutem Erwärmen wieder flüssig wird.

**[0024]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass PVA und/oder Gelatine besonders geeignet sind, zweite Phasen herzustellen, die den oben gezeigten Anforderungen genügen. Besonders bevorzugt ist daher wenigstens eine zweite Phase, die Gelatine und/oder PVA sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol aufweist. Besonders bevorzugt weist die wenigstens eine zweite Phase Gelatine und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol auf. Ebenso bevorzugt weist die wenigstens eine zweite Phase PVA und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol auf.

**[0025]** Erfindungsgemäß umfasst die wenigstens eine zweite Phase das zur Netzwerkbildung geeignete Polymer in einem Anteil von etwa 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-%. Deutlich geringere Anteile an Polymer, insbesondere Gelatine und/oder PVA, führen nicht zur Ausbildung einer stabilen Gelartigen zweiten Phase. Vielmehr ist hier ein dauerhaftes Zerfließen zu beobachten. Anteile von mehr als 40 Gew.-% und insbesondere von mehr als 20 Gew.-% führen zu einer verlängerten Verfestigungsdauer. Die Phasen bleiben länger weich, was zu einem verlängerten Herstellungsprozess führt. Die Werte sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase.

**[0026]** Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine zweite Phase Gelatine. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit Hilfe von Gelatine innerhalb einer kurzen Aushärtezeit formstabile zweite Phasen hergestellt werden können. Des Weiteren bleibt die Form und Größe entsprechend hergestellter Phasen über einen langen Zeitraum stabil. Ein Schrumpfen der Größe ist nicht zu beobachten. Dabei hat sich gezeigt, dass die notwendige Menge an eingesetzter Gelatine in Abhängigkeit des Bloomwertes variiert. Bevorzugt weist die zweite Phase daher Gelatine mit einem Bloomwert im Bereich von 60 bis 225 auf. Der Bloomwert beschreibt dabei die Gallertfestigkeit beziehungsweise Gelierkraft von Gelatine. Die Kennzahl ist dabei die Masse in Gramm, die benötigt wird, damit ein Stempel von 0,5 Zoll Durchmesser die Oberfläche einer 6,67 % Gelatine/Wasser-Mischung vier Millimeter tief verformt, ohne sie zu zerreißen. Der Versuch findet standardisiert bei exakt 10 °C mit einer vorhergehenden Alterung der Gelatine von 17 Stunden statt.

**[0027]** Umfasst die wenigstens eine zweite Phase Gelatine mit einem Bloomwert von 150 oder mehr, insbesondere von 180 bis 225, bevorzugt von 200 bis 225, liegt der Anteil an Gelatine bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 18 Gew.-%. Beträgt der Bloomwert weniger als 150, insbesondere von 60 bis 120, bevorzugt von 60 bis 100, liegt der Anteil an Gelatine bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase vorzugsweise im Bereich von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 20 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt ist Gelatine mit einem Bloomwert von 180 oder mehr, insbesondere von 200 oder mehr, besonders von 225. Durch Gelatine mit einem entsprechenden Bloomwert kann die Viskosität der zweiten Phase in der Herstellung gut kontrolliert werden. Zudem ist die Menge an benötigter Gelatine hier geringer als

bei der Verwendung von Gelatine mit geringerem Bloomwert, was zu einer Kostenreduzierung führen kann.

**[0028]** Umfasst die wenigstens eine zweite Phase neben Gelatine weiterhin PVA, wird die Zähigkeit der zweiten Phase in der Herstellung erhöht.

**[0029]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Gelatine zusammen mit anionischen Polymeren oder Copolymeren, insbesondere mit Sulfopolymeren, zur Ausbildung von zweiten Phasen mit unempfindlichen Oberflächen führt. Entsprechende Oberflächen können vom Endverbraucher berührt werden, ohne dass Material an den Händen haften bleibt. Auch in einer Verpackung findet kein Materialabtrag statt. Bevorzugt umfasst daher die zweite Phase Gelatine und ein anionisches Copolymer/Polymer. Der Anteil am anionischen Polymer beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, besonders 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase. Sulfopolymere sorgen zudem für einen hervorragenden Glanz der Oberfläche. Zudem bleiben auch Fingerabdrücke nicht erhalten. Daher beträgt der Anteil an Sulfopolymeren, insbesondere an Sulfopolymeren mit AMPS als sulfonsäuregruppenhaltigem Monomer, beispielsweise Acusol 590, Acusol 588 oder Sokalan CP50, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders 4 Gew.-% bis 12 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der zweiten Phase. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens eine zweite Phase daher Gelatine sowie ein Sulfopolymer und wenigstens einen mehrwertigen Alkohol.

**[0030]** Erfindungsgemäß kann die wenigstens eine zweite Phase weiterhin Verdickungspolymer umfassen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um ein Polycarboxylat. Als Polycarboxylat wird vorzugsweise ein copolymeres Polyacrylat, vorzugsweise ein Sulfopolymer vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat eingesetzt. Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

**[0031]** Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  eingesetzt, in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0032]** Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

**[0033]** Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$  bevorzugt, in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

**[0034]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln  $H_2C=CH-X-SO_3H$ ,  $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$  oder  $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ , in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

**[0035]** 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.

**[0036]** 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 Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g·mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g·mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 5000 bis 15.000 g·mol<sup>-1</sup> aufweisen.

**[0037]** 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.

**[0038]** Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens ein zweite Phase 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.

**[0039]** Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel R<sup>1</sup> (R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)-X-R<sup>4</sup> eingesetzt, in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R<sup>4</sup> 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.

**[0040]** Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2,2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C<sub>22</sub>-α-Olefin, 2-Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen, insbesondere Acrylsäure, Ethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) sowie deren Mischungen.

**[0041]** Erfindungsgemäß kann die wenigstens eine zweite Phase auch weitere Polymere, wie beispielsweise PEG, insbesondere solche Polyethylenglykole mit einer mittleren Molmasse zwischen etwa 200 und 8000, zwischen etwa 800 und 4000 g/mol, besonders bevorzugt mit einer mittleren Molmasse zwischen 1000 und 2000 g/mol, beispielsweise um 1500 g/mol (INCI: PEG1500), umfassen, welche die Stabilität der zweiten Phase erhöhen.

**[0042]** Die wenigstens eine zweite Phase umfasst wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. Der wenigstens eine mehrwertige Alkohol ermöglicht die Herstellung einer formstabilen, nicht-fließfähigen zweiten Phase innerhalb einer kurzen Erstarrungszeit, die innerhalb von 15 min oder weniger, insbesondere von 10 min oder weniger. Mehrwertige Alkohole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, in denen zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt sind. Dabei sind die OH-Gruppen an jeweils verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden. Ein Kohlenstoffatom weist keine zwei OH-Gruppen auf. Dies steht im Unterschied zu (einfachen) Alkoholen, bei welchen in Kohlenwasserstoffen nur ein Wasserstoffatom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Mehrwertige Alkohole mit zwei OH-Gruppen werden als Alkandiole bezeichnet, mehrwertige Alkohole mit drei OH-Gruppen als Alkantriole. Ein mehrwertiger Alkohol entspricht damit der allgemeinen Formel [KW](OH)<sub>x</sub>, wobei KW für einen Kohlenwasserstoff steht, der linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert ist. Eine Substituierung kann beispielweise mit-SH oder-NH- Gruppen erfolgen. Bevorzugt ist KW ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter, unsubstituierter Kohlenwasserstoff. KW umfasst dabei wenigstens zwei Kohlenstoffatome. Der mehrwertige Alkohol umfasst 2, 3 oder mehr OH-Gruppen (x= 2, 3, 4 ...), wobei an jedem C-Atom des KW lediglich eine OH-Gruppe gebunden ist. Besonders bevorzugt umfasst KW 2 bis 10, also 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 Kohlenstoffatome. Eingesetzt werden können insbesondere mehrwertige Alkohole mit x=2, 3 oder 4 (beispielsweise z.B. Pentaerythrit mit x=4). Bevorzugt ist x=2 (Alkandiol) und/oder x=3 (Alkantriol).

**[0043]** Besonders bevorzugt umfasst die wenigstens eine zweite Phase wenigstens ein Alkantriol und/oder wenigstens ein Alkandiol, insbesondere wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkantriol und/oder wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- Alkandiol, bevorzugt wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkantriol und/oder wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- Alkandiol, besonders wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol und/oder wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>- Alkandiol als mehrwertigen Alkohol. Bevorzugt umfasst sie ein Alkantriol und ein Alkandiol als wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die wenigstens zweite Phase daher wenigstens ein Polymer, insbesondere Gelatine und/oder PVA, sowie

wenigstens ein Alkandiol und wenigstens ein Alkantriol, insbesondere ein Alkantriol und ein Alkandiol. Ebenso bevorzugt ist eine zweite Phase, die wenigstens ein Polymer, insbesondere Gelatine und/oder PVA, sowie ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkandiol und ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkantriol umfasst. Weiter bevorzugt ist eine zweite Phase, die wenigstens ein Polymer, insbesondere Gelatine und/oder PVA, sowie ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkandiol und ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol umfasst.

5 **[0044]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei der Kombination eines entsprechenden Triols (Alkantriols) mit einem entsprechenden Diol (Alkandiol) besonders kurze Erstarrungszeit erreicht werden können. Die erhaltenen zweiten Phasen sind zudem transparent und weisen eine glänzende Oberfläche auf, die für einen ansprechenden optischen Eindruck des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels sorgen. Die Begriffe Diol und Alkandiol werden vor-

10 **[0045]** Erfindungsgemäß umfassen die mehrwertigen Alkohole keine Derivate, wie Ether, Ester etc. hiervon.

**[0046]** Die Menge an in erfindungsgemäßen zweiten Phasen eingesetzten mehrwertigen Alkohol oder mehrwertigen Alkoholen liegt vorzugsweise bei wenigstens 45 Gew.-%, insbesondere bei 55 Gew.-% oder mehr. Bevorzugte Mengenbereiche sind hierbei von 5 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase.

15 **[0047]** Bevorzugt ist das C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol Glycerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt) und/oder 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (TRIS, Trishydroxymethylaminoethan).

**[0048]** Besonders bevorzugt ist das C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol Glycerin und/oder 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (auch 1,1,1-Trimethylolpropan genannt). Das C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>- Alkandiol ist vorzugsweise 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Kettenlänge des Diols sowie insbesondere die Stellung der OH-Gruppen Einfluss auf die Transparenz der zweiten Phase hat. Vorzugsweise sind daher die OH-Gruppen des Diols nicht an unmittelbar benachbarten C-Atomen angeordnet. Insbesondere befinden sich zwischen den beiden OH-Gruppen des Diols drei oder vier Kohlenstoffatome, insbesondere 3 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt ist das Diol 1,3-Propandiol. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit Mischungen, welche Glycerin und 1,3-Propandiol und/oder 1,2-Propandiol umfassen, besonders gute Ergebnisse erzielt werden. Besonders bevorzugt umfasst die zweite Phase Gelatine, Glycerin und 1,3-Propandiol bzw. Gelatine, 1,1,1-Trimethylolpropan und 1,3-Propandiol. Hier kann innerhalb einer Erstarrungszeit von 10 min oder weniger eine bei Raumtemperatur formstabile, nichtfließfähige Konsistenz erreicht werden, die auch nach längerer Lagerzeit formstabil bleibt. Zudem ist eine entsprechende Phase transparent und weist eine glänzende Oberfläche auf. Eine besonders bevorzugte zweite Phase umfasst daher Gelatine oder PVA als Polymer und 1,3-Propandiol und Glycerin bzw. 1,1,1-Trimethylolpropan als mehrwertige Alkohole.

20 **[0049]** Umfasst die zweite Phase ein Alkantriol, insbesondere Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, so beträgt der Anteil an Alkantriol, insbesondere Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

25 **[0050]** Umfasst die zweite Phase ggf. mehrere Alkantriol(e), so beträgt der Gesamtanteil an Alkantriol(en), bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

**[0051]** Ist Glycerin als Alkantriol in der zweiten Phase enthalten, so beträgt der Anteil an Glycerin bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

30 **[0052]** Ist 1,1,1-Trimethylolpropan in der zweiten Phase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,1,1-Trimethylolpropan bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

**[0053]** Wenn 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol in der zweiten Phase enthalten ist, so beträgt der Anteil an 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

**[0054]** Sind ggf. mehrere Alkandiole in der zweiten Phase enthalten, beträgt der Anteil an Alkandiolen, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%.

35 **[0055]** Umfasst die zweite Phase ein Alkandiol, insbesondere 1,3-Propandiol, so beträgt der Anteil an Alkandiol, insbesondere 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, bevorzugt 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%. Ist 1,3-Propandiol in der zweiten Phase enthalten, so beträgt der Anteil an 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-%.

40 **[0056]** Bevorzugt ist eine zweite Phase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, enthält. Ebenfalls bevorzugt ist eine zweite Phase, die 20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% 1,1,1-Trimethylolpropan, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, enthält. Insbesondere bevorzugt ist eine zweite Phase, die

20 bis 45 Gew.-% 1,3 Propandiol und 10 Gew.-% bis 65 Gew.-% Glycerin, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, enthält.

**[0057]** Es hat sich gezeigt, dass in diesen Bereichen eine rasche Erstarrung bei 20 °C einer zweiten Phase möglich ist, die erhaltenen Phasen lagerstabil und transparent sind. Insbesondere der Anteil an Glycerin hat eine Auswirkung auf die Aushärtezeit.

**[0058]** Weist die erfindungsgemäße wenigstens eine zweite Phase ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol und ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>- Alkandiol auf, so beträgt das Gewichtsverhältnis vorzugsweise 3:1 bis 2:1. Insbesondere beträgt das Gewichtsverhältnis 2:1, wenn Glycerin und 1,3-Propandiol als mehrwertige Alkohole enthalten sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei diesen Gewichtsverhältnissen innerhalb kurzer Erstarrungszeiten bei 20° C von 10 Minuten oder weniger, lagerstabile, glänzende, transparente zweite Phasen erhalten werden können.

**[0059]** Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst vorzugsweise wenigstens ein Tensid. Dieses Tensid ist ausgewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und kationischen Tenside. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann auch Mischungen aus mehreren Tensiden, die aus derselben Gruppe ausgewählt sind, enthalten.

**[0060]** Erfindungsgemäß umfassen die wenigstens eine erste Phase und die wenigstens eine zweite Phase jeweils wenigstens ein Tensid. Es ist jedoch auch möglich, dass nur die wenigstens eine erste Phase oder nur die wenigstens eine zweite Phase wenigstens ein Tensid umfassen. Umfassen beide Phasen ein Tensid, so handelt es sich vorzugsweise um voneinander verschiedene Tenside. Es ist jedoch auch möglich, dass erste und zweite Phase dasselbe Tensid oder dieselben Tenside aufweisen. Erfindungsgemäße wenigstens eine erste und/oder zweite Phasen 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. Diese werden im Folgenden näher spezifiziert.

**[0061]** Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0062]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0063]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0064]** Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

**[0065]** Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispielaus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>8-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO.

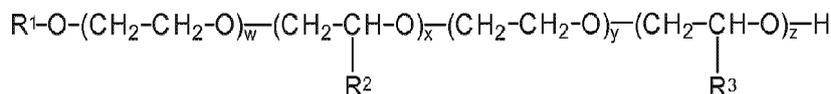
**[0066]** Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0067]** Mit besonderem Vorzug werden ethoxylierte Niotenside, die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-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 (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-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.

**[0068]** 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.

**[0069]** Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die schwach-schäumende 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



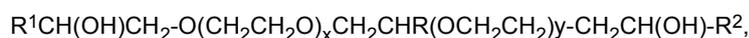
bevorzugt, in der  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein beziehungsweise mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder Alkenylrest steht; jede Gruppe  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und die Indizes  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

**[0070]** Bevorzugte Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen  $R^1-OH$  und Ethylen- beziehungsweise Alkylenoxid herstellen. Der Rest  $R^1$  in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest  $R^1$  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  $R^1$  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.

**[0071]** 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  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-CH_2CH_2-CH_3$  beziehungsweise  $-CH(CH_3)_2$  sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen  $R^2$  beziehungsweise  $R^3$  für einen Rest  $-CH_3$ ,  $w$  und  $x$  unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und  $y$  und  $z$  unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

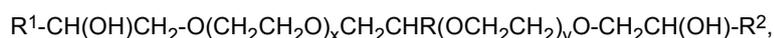
**[0072]** Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside der ersten Phase sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel  $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$ , wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten 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  $CH_2$ ,  $CHR^3$ ,  $CR^3R^4$ ,  $CH_2CHR^3$  und  $CHR^3CHR^4$  steht, wobei  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

**[0073]** Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



wobei  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

**[0074]** 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  $HO-CHR-CH_2-OH$  mit Ethylenoxid erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

**[0075]** Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel

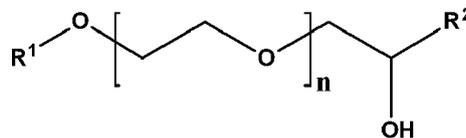
$R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A''O)}_x\text{-(A'''O)}_y\text{-(A''''O)}_z\text{-R}^2$ , in der

- $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten  $C_{6-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- $R^2$  für 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  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)\text{-CH}_2$ -,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3)$  stehen,
- $w, x, y$  und  $z$  für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei  $x, y$  und/oder  $z$  auch 0 sein können.

**[0076]** Durch den Zusatz der vorgenannten nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A''O)}_x\text{-(A'''O)}_y\text{-(A''''O)}_z\text{-R}^2$ , nachfolgend auch als "Hydroxymischether" bezeichnet, kann überraschenderweise die Reinigungsleistung erfindungsgemäßer Zubereitungen deutlich verbessert werden und zwar sowohl im Vergleich zu Tensid-freien System wie auch im Vergleich zu Systemen, die alternative nichtionischen Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Fettalkohole enthalten.

**[0077]** Durch den Einsatz dieser nichtionischen Tenside mit einer oder mehreren freien Hydroxylgruppe an einem oder beiden endständigen Alkylresten kann die Stabilität der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen enthaltenen Enzyme deutlich verbessert werden.

**[0078]** Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der folgenden Formel



neben einem Rest  $R^1$ , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei  $n$  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  $R^1$  für  $C_7$  bis  $C_{13}$ ,  $n$  für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und  $R^2$  für  $C_8$  bis  $C_{12}$  steht.

**[0079]** Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{O)}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $C_{2-26}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $C_{8-10}$  Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether.

**[0080]** Besonders bevorzugt sind weiterhin solche endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{O)}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH(CH}_3)_2$ , vorzugsweise jedoch für  $-\text{CH}_3$  steht, und  $x$  und  $y$  unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit  $R^3 = -\text{CH}_3$  und Werten für  $x$  von 15 bis 32 und  $y$  von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

**[0081]** Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{O)}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x > 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{O)}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$  unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für  $x$  liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

**[0082]** Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x > 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht  $x$  beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = \text{H}$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = \text{CH}_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder

### EP 3 733 825 A1

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.

**[0083]** 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 allgemeinen 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.

**[0084]** Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO)<sub>10-80</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die  $C_{8-12}$  Fettalkohol-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether und die  $C_{4-22}$  Fettalkohol-(EO)<sub>40-80</sub>-2-hydroxyalkylether.

**[0085]** Bevorzugt enthält die wenigstens eine erste und/oder die wenigstens eine zweite Phase mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der zweiten Phase vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% beträgt.

**[0086]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid der ersten und/oder zweiten Phase 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.

**[0087]** 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.

**[0088]** 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.

**[0089]** 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.

**[0090]** Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside (Niotenside) nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden.

**[0091]** Insbesondere bevorzugt sind in der wenigstens einen ersten 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.

**[0092]** 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.

**[0093]** 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.

**[0094]** Weitere besonders bevorzugt in der ersten 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.

**[0095]** Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht der ersten Phase beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

**[0096]** Als anionische Tenside eignen sich in den Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

**[0097]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

**[0098]** An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

**[0099]** Tenside beeinflussen die Opazität der zweiten Phase. In einer ebenso bevorzugten, anderen Ausführungsform ist die zweite Phase daher frei von Tensiden, insbesondere von nichtionischen Tensiden.

**[0100]** Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass sie in der wenigstens einen ersten und/oder der wenigstens einen zweiten Phase, insbesondere in der ersten Phase, weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere kein anionisches Tensid enthalten, da der Zusatz anionischer Tenside sich im Hinblick auf die Phaseneigenschaften, insbesondere deren Härte, Friabilität (Abriebverhalten) und Nachhärteverhalten als nachteilig erwiesen hat.

**[0101]** Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI Bezeichnung in englischer Sprache. Die INCI Bezeichnung sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 7th Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), Washington D.C. (USA) herausgegeben wird. Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

**[0102]** Neben den Tensiden kann die wenigstens eine zweite Phase weiterhin Zucker aufweisen. Zucker umfassen erfindungsgemäß Monosaccharide, Disaccharide sowie Oligosaccharide. Vorzugsweise umfasst die zweite Phase Disaccharide, insbesondere Saccharose. 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 zweiten Phase. In höheren Mengen löst sich der Zucker nicht vollständig in der zweiten Phase und führt zu einer Trübung derselben. Durch den Einsatz von Zucker, insbesondere in einem Anteil von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-% wird die Feuchteentwicklung reduziert und damit die Haftung zur wenigstens einen ersten Phase verbessert.

**[0103]** 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.

**[0104]** In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Phosphaten (auch Polyphosphaten) weitgehend oder vollständig verzichtet. Das Mittel enthält in dieser Ausführungsform vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat(e). Besonders bevorzugt ist das Mittel in dieser Ausführungsform völlig phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

**[0105]** Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

**[0106]** 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 Nitrotriessigsäure (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.

**[0107]** Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

**[0108]** 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.

**[0109]** 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.

**[0110]** 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.

**[0111]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und 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.

**[0112]** Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet. In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.

**[0113]** Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

**[0114]** 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.

**[0115]** 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.

**[0116]** Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspüleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.

**[0117]** 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.

**[0118]** 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.-%.

**[0119]** 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.

**[0120]** In bestimmten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

**[0121]** 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 zweiten Phasen bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

**[0122]** Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel in der wenigstens einen ersten und/oder der wenigstens einen zweiten Phase vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  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.

**[0123]** 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 Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7

**[0124]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus  $\beta$ . amyloliquefaciens, aus  $\beta$ . stearothermophilus, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die

$\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *β. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

**[0125]** 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 Austausch D96L, T213R und N233R.

**[0126]** 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  $\beta$ -Glucanasen.

**[0127]** 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 Verschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

**[0128]** 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.

**[0129]** Alternativ können die Enzyme für die wenigstens eine erste und/oder die wenigstens eine zweite Phase verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

**[0130]** Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

**[0131]** Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0, 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

**[0132]** Neben den bisher angeführten Bestandteilen können die wenigstens eine erste und/oder die wenigstens eine zweite Phase des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise anionische, kationische und/oder amphotere Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, weitere Lösungsmittel, Verdicker, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Korrosionsinhibitoren, insbesondere Silberschutzmittel, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffe, Duftstoffe (insbesondere in der wenigstens einen ersten Phase), Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Perglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, beispielsweise Cutina® AGS der Fa. Cognis, beziehungsweise dieses enthaltende Mischungen, beispielsweise Euperlane® der Fa. Cognis), Konservierungsmittel (beispielsweise das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), antimikrobielle Wirkstoffe (Desinfektionsmittel), pH-Stellmittel in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

**[0133]** 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 -Propa-

nolamin und deren Mischungen. Das Alkanolamin ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 6 Gew.-%, enthalten. In einem bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittel ist die wenigstens eine zweite Phase frei von Alkanolamin und das Alkanolamin nur in der wenigstens einen ersten Phase enthalten.

5 **[0134]** Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorga-  
10 nische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt. Das Zinksalz ist in  
15 erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Salzen (insbesondere den Zinksalzen) können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosions-  
20 inhibitory eingesetzt werden.

**[0135]** 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).  
25 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  
30 auf Glas aufziehen können. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

**[0136]** Ein bevorzugtes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere 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 ersten Phase enthalten.

40 **[0137]** Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, 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.

**[0138]** Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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 Tetraacetylthyldiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

55 **[0139]** Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en)

mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triaza-

5 cyclononan (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  $\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ).

10 **[0140]** Beim Einsatz von Benzoesäure, Salicylsäure oder Milchsäure als pH-Regulatoren und/oder PufferSubstanzen können diese Verbindungen die antibakterielle Wirkung des Silbers und/oder der Silberverbindung unterstützen beziehungsweise verstärken.

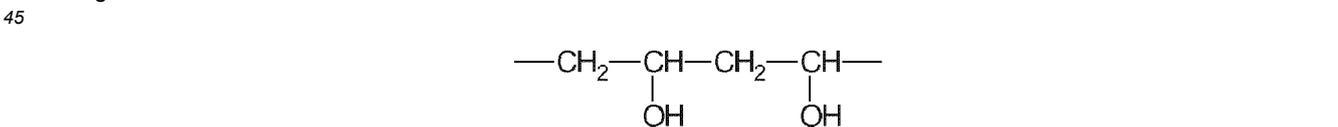
**[0141]** Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel umfasst wenigstens eine erste Phase (1) und wenigstens eine zweite Phase (2). Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann somit eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene erste Phasen (1) aufweisen; ebenso kann es eine, zwei, drei oder mehr voneinander verschiedene zweite Phasen (2) aufweisen. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eine erste Phase (1) und eine zweite Phase (2). Besonders bevorzugt umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei erste Phasen (1) und eine zweite Phase (2). Bevorzugt umfasst es zwei erste Phasen (1) und zwei zweite Phasen (2). Weiterhin bevorzugt ist eine Ausführungsform, in der das Wasch- oder Reinigungsmittel drei erste Phasen (1) und eine oder zwei zweite Phasen (2) umfasst. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen ersten Phase (1) zur wenigstens einen zweiten Phase (2) vorzugsweise 20:1 bis 8:1. Das Gesamtgewicht der Phase (1) in einer Reinigungsmittelportion kann zwischen 8 und 30 g, insbesondere 10 bis 25 g, bevorzugt 12 bis 21 g, beispielsweise 14 bis 19 g betragen. In diesem Gewichtsverhältnis ergibt sich eine gute Konzentration an den jeweiligen Inhaltsstoffen der ersten (1) beziehungsweise zweiten Phase (2) in einem Reinigungsvorgang.

25 **[0142]** Erfindungsgemäß grenzen die wenigstens eine erste Phase (1) und die wenigstens eine zweite Phase (2) voll- oder teilflächig aneinander. Dabei ist es bevorzugt, dass die beiden Phasen unmittelbar aneinander grenzen. Es ist jedoch auch möglich, dass die wenigstens eine erste Phase (1) oder die wenigstens eine zweite Phase (2) oder die wenigstens eine erste Phase (1) und die wenigstens eine zweite Phase (2) von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt oder in einem wasserlöslichen Beutel enthalten ist/sind. Bevorzugt ist das gesamte Mittel in einem wasserlöslichen Beutel enthalten oder, besonders bevorzugt, von einer wasserlöslichen Folie eng umhüllt.

30 **[0143]** Grenzen die wenigstens eine erste Phase (1) und die wenigstens eine zweite Phase (2) unmittelbar voll- oder teilflächig aneinander, ist die Stabilität neben einer möglichst kurzen Erstarrungszeit der wenigstens einen zweiten Phase (2) wichtig. Stabilität bedeutet hier, dass in der zweiten Phase enthaltene Bestandteile nicht in die wenigstens eine erste Phase übertreten, sondern auch nach einer längeren Lagerung die wenigstens eine erste Phase und die zweite Phase optisch getrennt voneinander vorliegen und nicht miteinander in Wechselwirkung treten, wie z.B. Diffusion flüssiger Bestandteile von einer in die andere Phase oder Reaktion von Bestandteilen einer Phase mit denen in der anderen Phase oder Verlust der Anhaftung der zweiten Phase (2) auf der insbesondere verpressten, kompaktierten ersten Phase (1) durch Flüssigkeitsaustritt sind. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dies durch eine zweite Phase, welche Glycerin, Gelatine und wenigstens ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkandiol aufweist, ermöglicht werden kann.

35 **[0144]** Die wasserlösliche Folie beziehungsweise der wasserlösliche Beutel umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

40 **[0145]** "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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



**[0146]** Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87-99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

**[0147]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 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.

**[0148]** Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 5.000 g·mol<sup>-1</sup> bis 100.000 g·mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 10.000 g·mol<sup>-1</sup> bis 90.000 g·mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 g·mol<sup>-1</sup> bis 80.000 g·mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 15.000 g·mol<sup>-1</sup> bis 70.000 g·mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0149]** Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

**[0150]** Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

**[0151]** Der wasserlösliche Beutel hat vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 500 µm, insbesondere von 20 µm bis 400 µm, besonders bevorzugt von 30 µm bis 300 µm, vor allem von 40 µm bis 200 µm, insbesondere von 50 µm bis 150 µm. Ein besonders bevorzugt eingesetzter Polyvinylalkohol ist beispielsweise unter dem Handelsnamen M8630 (Monosol) erhältlich.

**[0152]** Die wasserlösliche Folie, welche bei der engen Umhüllung) bevorzugt eingesetzt wird, umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von 10 µm bis 100 µm, insbesondere von 12 µm bis 60 µm, besonders bevorzugt von 15 µm bis 50 µm, vor allem von 20 µm bis 40 µm, insbesondere von 22 µm bis 35 µm verwendet wird.

**[0153]** Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittels umhüllt. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportion ist es wichtig, dass die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, dass die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebene Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne dass die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung "verpuffen".

**[0154]** Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche 0,1 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 250 µm und insbesondere 2,5 bis 100 µm, beträgt.

**[0155]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelinmalportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

**[0156]** Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrerer Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird, Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

**[0157]** Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, bereits beschrieben.

**[0158]** Die wenigstens eine erste Phase (1) des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels, insbesondere des Geschirrspülmittels, bevorzugt des maschinellen Geschirrspülmittels, liegt in einer bevorzugten Ausführungsform in Gestalt eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette vor. Besonders bevorzugt ist die wenigstens eine erste Phase (1) ein pulverförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, welches in Form einer Tablette kompaktiert vorliegt.

**[0159]** Die wenigstens eine erste Phase (1) und die wenigstens eine zweite Phase (2) können, egal ob sie unmittelbar oder mittelbar (beispielsweise durch das Vorliegen einer Folie, Umhüllung oder eines Beutels wie oben beschrieben) in beliebiger Kombination zueinander angeordnet sein. So kann eine erste Phase (1) auf oder neben einer zweiten Phase (2) angeordnet sein, wie in Fig. 1 schematisch gezeigt. In dieser Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eine erste Phase (1) und eine zweite Phase (2) auf. Es ist auch denkbar, dass eine erste Phase (1) von zweiten Phasen (2) umgeben ist, oder andersherum, wie in Fig. 2a und Fig. 2b dargestellt. Auch ein Einbetten einer Phase in eine andere, wie in Fig. 3a und Fig. 3b schematisch gezeigt, ist erfindungsgemäß umfasst. Eine weitere, besonders bevorzugte Anordnung ist in Fig. 4 schematisch gezeigt. Dabei liegt die zweite Phase (2) in Form eines Kerns vor, der in die erste Phase (1) eingebettet ist. Besonders bevorzugt ist eine Poolform der festen ersten Phase (1), also eine Form mit einer Mulde, in welche die zweite Phase eingebracht wird. Die Mulde kann dabei rund, oval oder eckig sein. Es können auch 2 voneinander getrennte Mulden vorhanden sein, die mit der wenigstens einen zweiten Phase (2) gefüllt werden. In dieser Ausführungsform umfasst das Wasch- oder Reinigungsmittel zwei zweite Phasen (2), wobei die zwei zweiten Phasen unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können.

**[0160]** Grundsätzlich sind beliebige Geometrien möglich. Die vorliegend gezeigte rechteckige Form ist dabei nur beispielhaft. Denkbar sind auch eine runde oder ovale Form der beiden Phasen oder beliebige mehreckige Ausgestaltungen.

**[0161]** 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 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.

**[0162]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenso die Verwendung eines Reinigungsmittels zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

**[0163]** Die vorliegende Anmeldung hat in einer bevorzugten Ausführungsform maschinelle Geschirrspülmittel zum Gegenstand. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

**[0164]** Soweit in der vorliegenden Anmeldung festgehalten ist, dass das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel im ganzen oder in der wenigstens einen ersten Phase (1) oder in der wenigstens einen zweiten Phase (2) 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.

**[0165]** Die folgenden Punkte beschreiben besonders geeignete Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung:

1. Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend wenigstens eine erste Phase (1) und wenigstens eine hiervon verschiedene zweite Phase (2) dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine erste Phase (1) fest und insbesondere komprimiert ist und die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens ein Polymer sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol umfasst.

2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens zwei mehrwertige Alkohole umfasst, wobei ein erster mehrwertiger Alkohol ein Alkantriol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkantriol, und ein zweiter mehrwertiger Alkohol ein Alkandiol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkandiol ist.

3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste mehrwertige Alkohol ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkantriol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol, bevorzugt Glycerin und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan und/oder 2-Amino-2-(Hydroxymethyl)-1,3-propandiol, besonders Glycerin und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan, ganz besonders Glycerin, ist.

## EP 3 733 825 A1

4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Punkt 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite mehrwertige Alkohol ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkandiol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkandiol ist.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden OH-Gruppen des Alkandiols nicht an unmittelbar benachbarten C-Atomen der Alkylkette angeordnet sind und sich insbesondere drei oder vier Kohlenstoffatome zwischen den beiden OH-Gruppen befinden.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine zweite Phase (2) im Wesentlichen wasserfrei ist.

7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine zweite Phase (2) Gelatine und/oder PVA als Polymer umfasst.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine erste Phase (1) und/oder die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens ein Tensid, insbesondere wenigstens ein Niotensid, umfasst.

9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Tablette vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen ersten Phase (1) zur wenigstens einen zweiten Phase (2) 20:1 bis 8:1 beträgt.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Punkte 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Geschirrspülmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr ist.

25 Ausführungsbeispiele:

**[0166]** Es wurden erfindungsgemäße Reinigungsmittel hergestellt, die eine erste Phase und eine zweite Phase umfassten. Hierbei wurden unterschiedliche Geometrien realisiert. Weiterhin wurden Reinigungsmittel hergestellt, die zwei erste Phasen und eine zweite Phase umfassten. Die folgenden Angaben beziehen sich auf Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Phase.

**[0167]** Die ersten Phasen wiesen dabei die folgende Zusammensetzung auf:

	Gew.-%
Citrat, Na-Salz	10-25
Phosphonat (z.B. HEDP)	0-10
MGDA, Na-Salz	0-40
Disilicat, Na-Salz	0-40
Soda	10-30
Percarbonat, Na-Salz	5,0-20,0
Bleichkatalysator (bevorzugt Mn-basiert)	0,0-0,8
Bleichaktivator (z.B. TAED)	1,0-4,0
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	1,5-15,0
Polycarboxylat	0,5-15
Kationisches Copolymer	0,0-1,0
Disintegrant - (z.B. Crosslinked PVP)	0,0-3,0
Protease-Zubereitung (tq)	1,0-7
Amylase-Zubereitung (tq)	0,2- 6
Silberschutz (Benzotriazol)	0,0 - 1,0
Parfüm	0,0-0,5
Farbstofflösung	0,0 - 1,5

EP 3 733 825 A1

(fortgesetzt)

		Gew.-%
5	Zn-Salz (z.B. Acetat)	0,01- 0,5
	Natriumsulfat	0,0 - 25
	Wasser	0,0-3
10	pH-Stellmittel (z.B. Citronensäure)	0,0 - 5
	Prozesshilfsmittel	0-10

**[0168]** Des Weiteren wurden erste Phasen hergestellt, die die folgende Zusammensetzung aufwiesen:

		Gew.-%
15	Citrat, Na-Salz	15-20
	Phosphonat (z.B. HEDP)	2,5-7,5
20	MGDA, Na-Salz	0-25
	Disilicat, Na-Salz	5-35
	Soda	10-25
	Percarbonat, Na-Salz	10-15
25	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
30	Polycarboxylat	4-10
	Kationisches Copolymer	0 - 0,75
	Disintegrant - (z.B. Crosslinked PVP)	0-1,5
	Protease-Zubereitung (tq)	1,5-5
35	Amylase-Zubereitung (tq)	0,5-3
	Silberschutz (Benzotriazol)	0-0,5
	Parfüm	0,05-0,25
40	Farbstofflösung	0,0-1
	Zn-Salz (z.B. Acetat)	0,1-0,3
	Natriumsulfat	0,0-10
	Wasser	0,0-1,5
45	pH-Stellmittel (z.B. Citronensäure)	0-1,5
	Prozesshilfsmittel	0-5

**[0169]** Diese ersten Phasen lagen in Form einer kompaktierter Tabletten mit einer Vertiefung an einer Seite vor. In diese wurde eine flüssige Zusammensetzung gegossen, welche nach dem Aushärten die zweite Phase ergeben hat. Das erhaltene Reinigungsmittel lag entsprechend der in Fig. 4 gezeigten Form vor. Weitere erste Phasen lagen ohne Vertiefung vor. Hier wurde auf die Oberfläche der ersten Phase eine zweite Phase unmittelbar in Kontakt gebracht.

**[0170]** Die zweiten Phasen hatte die folgende Zusammensetzung:

55		Gew.-%
	Glycerin	10-50

## EP 3 733 825 A1

(fortgesetzt)

	Gew.-%
Propandiol (bevorzugt 1,3-Propandiol)	10-50
Polycarboxylat Homo- und/oder Copolymer mit Sulfonsäurehaltigen Gruppen	0-30
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	0-40
Polyethylenglykol mittl. Mr 1000-2000	0-20
Verdickungsmittel (bevorzugt Gelatine oder PVA)	5-50
Prozesshilfsmittel	0-10
Farbstofflösung	0,0 -1,5

**[0171]** Es wurden weitere zweite Phasen mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	Gew.-%
Glycerin	20 - 45
Propandiol (bevorzugt 1,3-Propandiol)	10-30
Polycarboxylat; Homo- und/oder Copolymer mit Sulfonsäurehaltigen Gruppen	5-20
Nichtionische(s) Tensid(e), z.B. Fettalkoholalkoxylat, bevorzugt 20-40 EO, ggf. endcapped	5-25
Polyethylenglykol mittl. Mr 1000-2000	0 - 8
Verdickungsmittel (bevorzugt Gelatine oder PVA)	10-20
Prozesshilfsmittel	0-5
Farbstofflösung	0,0-0,5

**[0172]** Die ersten und die zweiten Phasen konnten beliebig miteinander kombiniert werden. Die räumliche Ausgestaltung der zweiten Phase, die nach dem Vermischen der Inhaltsstoffe flüssig und innerhalb einer Erstarrungszeit von etwa 10 bis 15 Minuten formstabil war, wurde durch die räumliche Ausgestaltung der ersten Phase sowie durch handelsübliche oder selbst designte Formen vorgegeben. In diese Formen wurde die flüssige zweite Phase eingebracht und nach der Erstarrungszeit wurden die Formen entnommen, ohne dass sich die zweite Phase veränderte. Hierdurch konnten beliebige Geometrien der zweiten Phase ermöglicht werden.

Tabelle 1: Beispiele für Zusammensetzungen einer zweiten Phase

	A1	A2
1,2 Propandiol	0,0	31
1,3 Propandiol	31	0,0
Trinatriumcitrat * 2 H <sub>2</sub> O	8	8
Glycerin	31	31
Gelatine 60 Bloom	15	15
Nichtionisches Tensid	15	15
Erstarrungszeit (20°C)/min	5	20
Haptik der Oberfläche nach 12 h Lagerzeit bei 20°C	trocken	feucht

**[0173]** Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass 1,3 Propandiol zu einer schnelleren Erstarrung der formstabilen zweiten Phase führt.

## EP 3 733 825 A1

Tabelle 2: weitere Beispiele für Zusammensetzungen einer zweiten Phase

	B1	B2	B3	B4
1,2 Propandiol	45	0,0	0,0	0,0
1,3 Propandiol	0,0	45	0,0	0,0
1,3 Butandiol	0,0	0,0	45	0,0
1,4 Butandiol	0,0	0,0	0,0	45
Glycerin	29	29	29	29
Maltodextrin	5	5	5	5
Gelatine 60 Bloom	20	20	20	20
Nichtionisches Tensid	1	1	1	1
Erstarrungszeit (20°C)/min	15	5	5	5
Transparenz	Transparent	Transparent	opak	opak
Haptik der Oberfläche nach 12 h Lagerzeit bei 20°C	trocken	Trocken	fettig	fettig

Tabelle 3: Lagerstabilität nach 12 Tagen Lagerzeit bei 40°C der zweiten Phase (eingegossen in die Mulde einer Geschirrspülmitteltablette)

	C1	C2
1,2 Propandiol	47	0,0
1,3 Propandiol	0,0	47
Glycerin	20	20
Sulfonsäuregruppen-haltiges Polymer (gemahlen)	8	8
Gelatine 180 Bloom	25	25
Erstarrungszeit (20°C)/min	15	5
Nach Lagerung, 40°C, 12 Tage:		
Haftung zwischen erster und zweiter Phase	Gering	Sehr gut
Haptik/Optik der zweiten Phase (Oberfläche)	trocken, glänzend, transparent	trocken, glänzend, transparent

### Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend wenigstens eine erste Phase (1) und wenigstens eine hiervon verschiedene zweite Phase (2), **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine erste Phase (1) fest ist und die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens ein Polymer sowie wenigstens einen mehrwertigen Alkohol umfasst.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens zwei mehrwertige Alkohole umfasst, wobei ein erster mehrwertiger Alkohol ein Alkantriol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkantriol, und ein zweiter mehrwertiger Alkohol ein Alkandiol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkandiol ist.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste mehrwertige Alkohol ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkantriol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkantriol, bevorzugt Glycerin und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan und/oder 2-Amino-2-(Hydroxymethyl)-1,3-propandiol, besonders Glycerin und/oder 1,1,1-Trimethylolpropan, ganz besonders Glycerin, ist.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Alkantriol,

## EP 3 733 825 A1

insbesondere Glycerin oder 1,1,1-Trimehtylolpropan, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% beträgt.

- 5
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite mehrwertige Alkohol ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkandiol, insbesondere ein C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkandiol ist.
- 10
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die beiden OH-Gruppen des Alkandiols nicht an unmittelbar benachbarten C-Atomen der Alkylkette angeordnet sind und sich insbesondere drei oder vier Kohlenstoffatome zwischen den beiden OH-Gruppen befinden.
- 15
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Phase als Alkandiol 1,3-Propandiol umfasst, wobei bevorzugt der Anteil an 1,3-Propandiol, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, 10 Gew.-% bis 65 Gew.-%, besonders 20 Gew.-% bis 45 Gew.-% beträgt.
- 20
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine zweite Phase (2) im Wesentlichen wasserfrei ist.
- 25
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine zweite Phase wenigstens ein Polymer, welches zur Netzwerkbildung geeignet ist, in einem Anteil von etwa 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Phase, umfasst.
- 30
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine zweite Phase (2) Gelatine und/oder Polyvinylalkohol als Polymer umfasst.
- 35
11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine zweite Phase (2) Polyvinylalkohol mit einer Molmasse von 30.000 bis 60.000 g/mol umfasst.
- 40
12. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der wenigstens einen zweiten Phase (2) zusätzlich ein Polycarboxylat, insbesondere ein copolymeres Polyacrylat, besonders bevorzugt ein copolymeres Polysulfonat, welches bevorzugt neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren aufweist, eingesetzt wird.
- 45
13. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine erste Phase (1) und/oder die wenigstens eine zweite Phase (2) wenigstens ein Tensid, insbesondere wenigstens ein Niotensid, umfasst.
- 50
14. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form einer Tablette vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen ersten Phase (1) zur wenigstens einen zweiten Phase (2) 20:1 bis 8:1 beträgt.
- 55
15. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Geschirrspülmittel, insbesondere ein Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr ist.

Fig. 1:

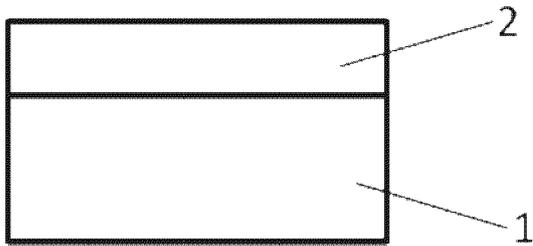


Fig. 2a

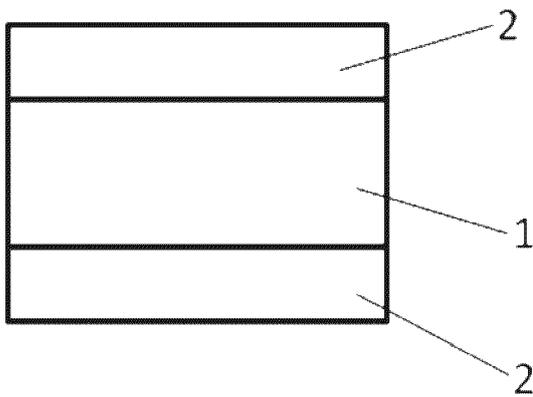


Fig. 2b:

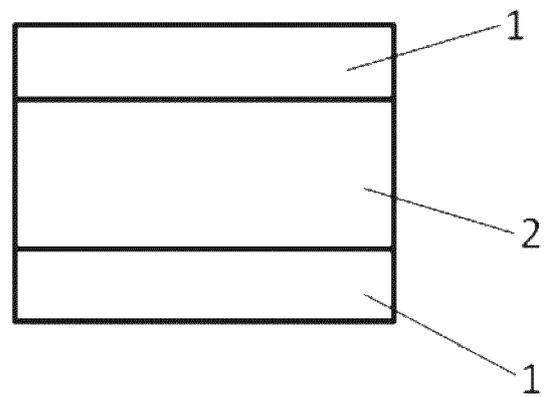


Fig. 3a

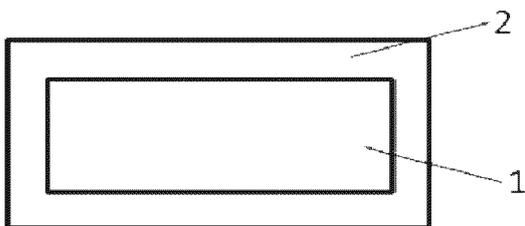


Fig. 3b:

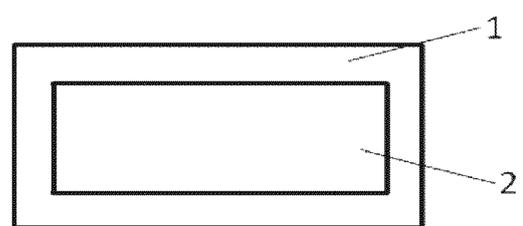
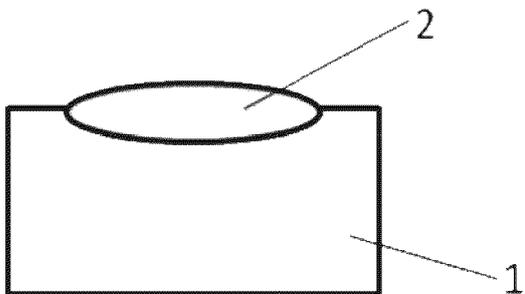


Fig. 4:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 20 17 3373

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	US 2009/018042 A1 (WIEDEMANN RALF [DE]) 15. Januar 2009 (2009-01-15) * Beispiel 3 *	1,8-10, 13-15	INV. C11D3/20 C11D3/37 C11D3/384 C11D17/00 C11D17/04
X	EP 1 754 775 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 21. Februar 2007 (2007-02-21) * Absätze [0113], [0251]; Ansprüche; Tabelle 1 *	1,8,13	
X	WO 03/062360 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 31. Juli 2003 (2003-07-31) * Seite 13, Zeilen 10-30; Ansprüche 6-10; Tabellen 1, 2 *	1,8,13	
A	US 6 486 117 B1 (PAINTER JEFFREY DONALD [US] ET AL) 26. November 2002 (2002-11-26) * Spalte 6, Zeile 30 - Spalte 8, Zeile 24; Ansprüche 1-5,13; Beispiele 2C, 2D, 30, 3P, 3Q, 3R *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. September 2020	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 17 3373

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.

24-09-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009018042 A1	15-01-2009	AT 423189 T	15-03-2009
		AU 2005254787 A1	29-12-2005
		BR PI0512232 A	19-02-2008
		CA 2571134 A1	29-12-2005
		CN 1969036 A	23-05-2007
		EP 1771542 A1	11-04-2007
		ES 2321739 T3	10-06-2009
		GB 2415200 A	21-12-2005
		PL 1771542 T3	31-07-2009
		US 2009018042 A1	15-01-2009
		US 2012178664 A1	12-07-2012
		WO 2005123894 A1	29-12-2005
		ZA 200610218 B	28-05-2008
EP 1754775 A2	21-02-2007	AT 401386 T	15-08-2008
		AU 6528000 A	05-03-2001
		BR 0013080 A	23-04-2002
		CA 2380328 A1	15-02-2001
		CN 1370220 A	18-09-2002
		EP 1203066 A1	08-05-2002
		EP 1754775 A2	21-02-2007
		EP 1785479 A1	16-05-2007
		ES 2308988 T3	16-12-2008
		JP 2003506560 A	18-02-2003
		MX PA02001523 A	02-07-2002
		WO 0110993 A1	15-02-2001
		WO 03062360 A1	31-07-2003
US 2003158073 A1	21-08-2003		
WO 03062360 A1	31-07-2003		
US 6486117 B1	26-11-2002	AT 244296 T	15-07-2003
		BR 9814022 A	26-09-2000
		CA 2309251 A1	20-05-1999
		DE 69816112 T2	22-04-2004
		EP 1032642 A1	06-09-2000
		ES 2198768 T3	01-02-2004
		JP 2001522933 A	20-11-2001
		MX PA00004495 A	24-04-2002
		US 6486117 B1	26-11-2002
		WO 9924548 A1	20-05-1999

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2004031338 A [0157]
- WO 2003099985 A [0157]