

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

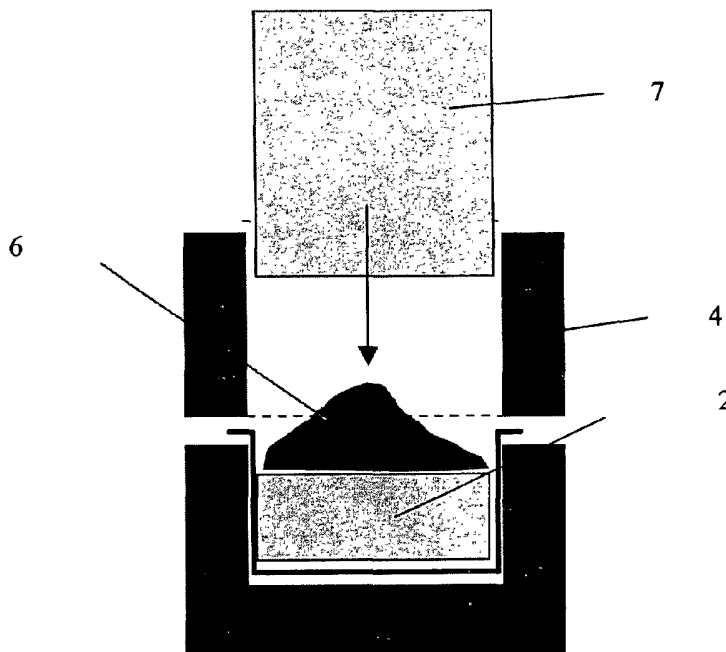
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/013272 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/06, 17/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007635
- (22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2003 (15.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 33 564.8 24. Juli 2002 (24.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIEDEL, Pe-
ter** [DE/DE]; Graudenzer Strasse 27, 40599 Düsseldorf
(DE). **VELDMAN, Gerard** [NL/DE]; Am Mühlen-
bach 330, 41372 Niederkrüchten (DE). **BASTIGKEIT,
Thorsten** [DE/DE]; Stahlsberg 5, 42279 Wuppertal (DE).
REIMANN, Matthias [DE/DE]; Koblenzer Str. 5, 40593
Düsseldorf (DE). **HOLDERBAUM, Thomas** [DE/DE];
Holbeinstr. 11, 40789 Monheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, DZ,
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WASHING OR CLEANING AGENT PORTIONS WITH A COATING

(54) Bezeichnung: WASCH-ODER REINIGUNGSMITTELPORTIONEN MIT UMHÜLLUNG



(57) Abstract: The invention relates to washing or cleaning agent portions which combine the advantages of the compactness of tablets with the rapid solubility of dosed systems and which furthermore do not need to be coated with a wrapper of water-insoluble films, which comprise a water-soluble coating, whereby the coating is in close contact with the washing or cleaning agent portion.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/013272 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, die die Vorteile der Kompaktheit von Tabletten mit denen der schnellen Löslichkeit von portionierten Systemen verbinden und darüber hinaus nicht mit einer Umverpackung aus wasserunlöslicher Folie versehen werden müssen, sind teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel, die eine wasserlösliche Umhüllung aufweisen, wobei die Umhüllung in engem Kontakt an der Wasch- oder Reinigungsmittelportion anliegt.

„Wasch- oder Reinigungsmittelportionen mit Umhüllung“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der portionierten Zusammensetzungen, welche wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Solche Wasch- und Reinigungsmittelportionen umfassen beispielsweise portionierte Mittel für das Waschen von Textilien, portionierte Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, portionierte Bleichmittel zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, portionierte Wasserenthärtungsmittel oder Fleckensalze; diese einzelnen Angebotsformen werden nachfolgend unter dem Begriff „Wasch- oder Reinigungsmittelportion“ zusammengefaßt. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelportionen, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt werden.

Portionierte Wasch- und Reinigungsmittel sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Die Portionierung läßt sich dabei beispielsweise durch Überführung in eine kompakte Form oder durch separate Verpackung erreichen. Im erstgenannten Fall hat die Tablettierung eine herausragende Rolle, im letztgenannten Fall werden auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel überwiegend Portionen eingesetzt, die von Verpackungen aus wasserlöslichen Materialien umgeben sind.

Tabletlierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. Form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin

den Nachteil, daß sich viele Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

Diese Dichotomie zwischen Härte (d.h. Handhabbarkeit) und Zerfall spielt bei verpackten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen nur eine untergeordnete Rolle. Hier treten vielmehr Phänomene wie die Löslichkeit bzw. Desintegrierbarkeit der Verpackung in den Vordergrund, während das verpackte Wasch- oder Reinigungsmittel mit seinen physikalischen Eigenschaften nur dann eine Rolle spielt, wenn eine Tablette verpackt wurde.

Allerdings haben diese Portionen den Nachteil, nicht den hohen Grad an Kompaktheit zu besitzen, wie ihn Tabletten aufweisen. Die Befüllung von Schlauchbeuteln führt einerseits zu einem geringen Verdichtungsgrad, andererseits zu einem technisch bedingten Leervolumen, so daß eine für einen Wasch- oder Reinigungsgang abgemessene Menge eines Wasch- oder Reinigungsmittels einen größeren Raum einnimmt als eine entsprechende Menge in tablettierter Form. Zudem führt das Leervolumen dazu, daß befüllte Beutel gegen mechanische Einflüsse labil sind und platzen können.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ästhetisch ansprechende Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bereitzustellen, die die Vorteile der Kompaktheit von Tabletten mit denen der schnellen Löslichkeit von portionierten Systemen verbinden und darüber hinaus nicht mit einer Umverpackung aus wasserunlöslicher Folie versehen werden müssen. Dabei sollte eine Tablettierung mit einhergehender Löslichkeitsverschlechterung vermieden aber dennoch ein größtmöglicher Grad an Raumersparnis erreicht und mit hoher Lösegeschwindigkeit kombiniert werden, so daß die Portionen über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülbar sind.

Es wurde nun gefunden, daß eine Umhüllung aus wasserlöslicher Folie, die eng an einer teilchenförmigen Füllung anliegt, die keinen Formkörper darstellt, eine Einspülbarkeit über die Einspülkammer ermöglicht. Der Verdichtungsgrad solcher Systeme liegt nahe

an herkömmlichen Tabletten und deutlich über dem herkömmlicher portionierter Systeme, wobei die Löslichkeit die von Tabletten deutlich übertrifft und diejenige herkömmlicher teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform eine Wasch- oder Reinigungsmittelportion aus teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung in engem Kontakt an der Wasch- oder Reinigungsmittelportion anliegt.

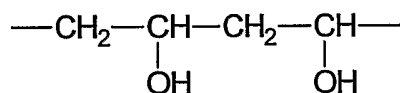
Die Umhüllung liegt an der teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelportion in engem Kontakt an. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen ist es wichtig, daß die Umhüllung an jeder Stelle der Portion dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses enge Anliegen der Umhüllung bedingt eine hohe mechanische Stabilität der umhüllten Portionen. Darüber hinaus kann die eng anliegende Umhüllung durch Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel in die teilchenförmigen Zusammensetzungen sich bei Wasserzutritt besonders leicht und großflächig öffnen, was zu einem beschleunigten Zerfall und zu verbesserter Löslichkeit führt. Gegenüber herkömmlichen tabletten muß dabei deutlich weniger Desintegrationshilfsmittel zugegeben werden, siehe weiter unten.

Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen dem teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel und der wasserlöslichen Umhüllung über die gesamte Fläche der verpackten Wasch- oder Reinigungsmittelportion 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.

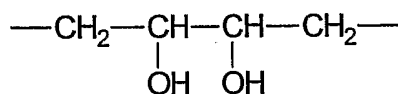
In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine teilchenförmige Zusammensetzung gelegt und verschweißt und dann auf die Partikel aufgeschrumpft, so daß ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Wasch- oder Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf das teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen weisen eine Umhüllung aus wasserlöslichem Material auf. Dieses kann ein einzelnes Material oder ein Blend verschiedener Materialien sein. In bevorzugten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen umfaßt die wasserlösliche Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, insbesondere MC, HEC, HPC, HPMC und/oder CMC, und/oder Copolymere sowie deren Mischungen. Gegebenenfalls können den Umhüllungen dem Fachmann bekannte Weichmacher zur Erhöhung der Flexibilität des Materials beigemischt sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. „Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



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



enthalten.

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 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, läßt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bevorzugt sind, bei denen die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

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.

Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt

und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis MG(50%) zu MG(90%) zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

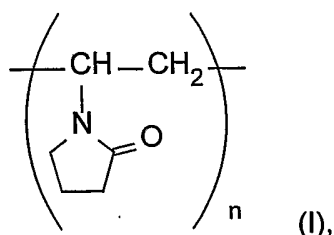
Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für die wasserlösliche Umhüllung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 – 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

Weitere als Material für die wasserlösliche Umhüllung geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.). Auch geeignet sind ERKOL-Typen von Wacker.

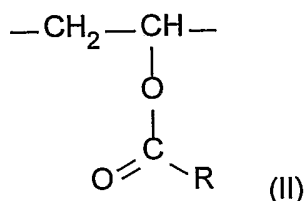
Eine weiter bevorzugte Gruppe wasserlöslicher Polymere, die erfindungsgemäß als Umhüllung dienen kann, sind die Polyvinylpyrrolidone. Diese werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Geeignet sind auch Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren, insbesondere Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

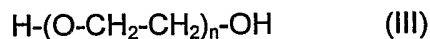
Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH₃) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Polyethylenglykole (Polyethylenoxide), die kurz als PEG bezeichnet werden. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (III)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und > 100.000 annehmen kann.

PEGs werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser. Sie haben je nach Reaktionsführung Molmassen im Bereich von ca. 200–5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden von ca. 5 bis >100 000.

Die Produkte mit Molmassen < ca. 25 000 g/mol sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als eigentliche Polyethylenglycole, Kurzzeichen PEG, bezeichnet. Diese kurzkettigen PEGs können insbesondere anderen wasserlöslichen Polymeren, z.B. Polyvinylalkoholen oder Celluloseethern als Weichmacher zugesetzt werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren, bei Raumtemperatur festen Polyethylenglycole werden als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

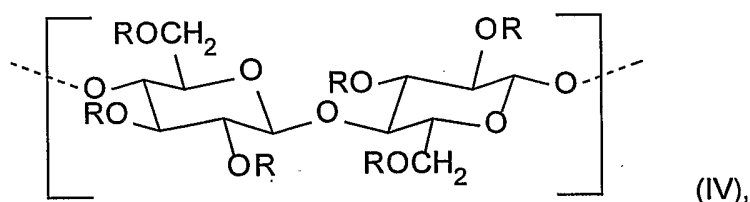
Weiter als wasserlösliches Hüllmaterial geeignet ist erfindungsgemäß auch Gelatine, wobei diese vorzugsweise mit anderen Polymeren zusammen eingesetzt wird. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als

wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapiteln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Weitere erfindungsgemäß als Umhüllung geeignete wasserlösliche Polymere werden nachstehend beschrieben:

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culминаl® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (IV) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich;

ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfaßt, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **39 29 973** und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere.

Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (V) auf:

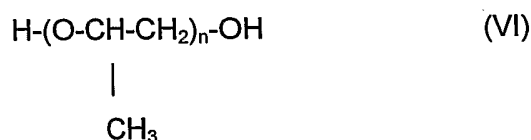


- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Pffropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

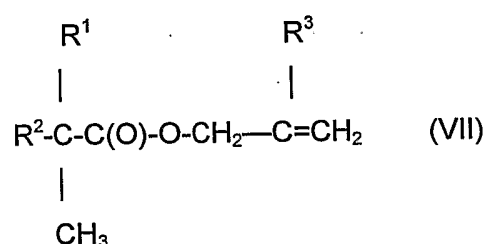
Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
 - iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:
- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.
- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel VII:



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%,

vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylreste der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt erfindungsgemäß als Umhüllung einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Mer-

quat[®]100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®]550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich.
 - Vinylpyrrolidon-Methimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat[®] angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und
 - Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer[®]JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die Umhüllung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen kann neben dem wasserlöslichen Polymer bzw. den wasserlöslichen Polymeren weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche insbesondere die Verarbeitbarkeit der Ausgangsmaterialien zur Umhüllung verbessern. Hier sind insbesondere Weichmacher und Trennmittel zu nennen. Darüber hinaus können Farb- und /oder Duftstoffe sowie optische Aufheller in die wasserlösliche Umhüllung inkorporiert werden, um dort ästhetische und/oder technische Effekte zu erzielen.

Als Weichmacher lassen sich erfindungsgemäß insbesondere hydrophile, hochsiedende Flüssigkeiten einsetzen, wobei gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur feste Stoffe als Lösung, Dispersion oder Schmelze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugte Weichmacher stammen aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei $-11,5^{\circ}\text{C}$, die Flüssigkeit siedet bei 198°C . Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Diethylenglykol (2,2'-Oxydiethanol, Digol), $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, ist eine farblose, viskose, hygroskopische, süßlich schmeckende Flüssigkeit, der Dichte 1,12, die bei -6°C schmilzt und bei 245°C siedet. Mit Wasser, Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, Estern, Chloroform ist Diglykol in jedem Verhältnis mischbar, nicht jedoch mit Kohlenwasserstoffen und Ölen. Das in der Praxis meist kurz Diglykol genannte Diethylenglycol wird aus Ethylenoxid und Ethylenglykol hergestellt (Ethoxylierung) und ist damit praktisch das Anfangsglied der Polyethylenglykole (siehe oben).

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei $18,2^{\circ}\text{C}$ erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3 -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Trimethylolpropan [TMP, Etriol, Ettriol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan] ist chemisch exakt bezeichnet 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol und gelangt in Form farbloser,

hygroskopischer Massen mit einem Schmelzpunkt von 57–59 °C und einem Siedepunkt von 160 °C (7 hPa) in den Handel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, aber unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Herstellung erfolgt durch Reaktion von Formaldehyd mit Butyraldehyd in Gegenwart von Alkalien.

Pentaerythrit [2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, Penta, PE] ist ein weißes, kristallines Pulver mit süßlichem Geschmack, das nicht hygroskopisch und brennbar ist und eine Dichte von 1,399, einen Schmelzpunkt von 262 °C sowie einen Siedepunkt von 276 °C (40 hPa) aufweist. Pentaerythrit ist gut löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Benzol, Tetrachlormethan, Ether, Petrolether. Technisch wird Pentaerythrit durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetaldehyd in wäßriger Lösung von Ca(OH)_2 oder auch NaOH bei 15–45 °C hergestellt. Dabei findet zunächst eine gemischte Aldol-Reaktion statt, bei der Formaldehyd als Carbonyl-Komponente, Acetaldehyd als Methylen-Komponente reagiert. Aufgrund der hohen Carbonyl-Aktivität des Formaldehyds tritt die Reaktion des Acetaldehyds mit sich selbst fast gar nicht ein. Abschließend wird der so gebildete Tris(hydroxymethyl)acetaldehyd mit Formaldehyd in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion in Pentaerythrit und Formiat umgewandelt.

Mono-, Di-, Triglyceride sind Ester von Fettsäuren, vorzugsweise längerkettiger Fettsäuren mit Glycerin, wobei je nach Glyceridtyp eine, zwei oder drei OH-Gruppen des Glycerins verestert sind. Als Säurekomponente, mit der das Glycerin in erfindungsgemäß als Weichmacher einsetzbaren Mono-, Di- oder Triglyceriden verestert sein kann, kommen beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie die ungesättigten Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und

9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure) in Betracht. Aus Kostengründen können auch direkt die nativen Fettstoffe (Triglyceride) oder die modifizierten nativen Fettstoffe (teillhydrolysierte Fette und Öle) eingesetzt werden. Alternativ können auch durch Spaltung nativer Fette und Öle Fettsäuregemische hergestellt und anschließend getrennt werden, wobei die gereinigten Fraktionen später wiederum zu Mono-, Di- oder Triglyceriden umgesetzt werden. Säuren, die hier mit dem Glycerin verestert sind, sind insbesondere Kokosölsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C_{18'}, 1 Gew.-% C_{18''}), Palmkernölsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C_{18'}, 1 Gew.-% C_{18''}), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C_{16'}, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C_{18'}, 3 Gew.-% C_{18''}, 1 Gew.-% C_{18'''}), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C_{18'}), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C_{16'}, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C_{18'}, 10 Gew.-% C_{18''}, 0,5 Gew.-% C_{18'''}), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C_{18'}) sowie Sojabohnenölsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C_{18'}, 45 Gew.-% C_{18''}, 7 Gew.-% C_{18'''}).

Als weitere Weichmacher kommen auch Tenside, insbesondere Niotenside, in Betracht. 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 bzw. 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, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alko-

hoethoxylate 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.

Mit besonderem Vorzug werden als Weichmacher nichtionische Tenside eingesetzt, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Demzufolge sind bevorzugte Umhüllungen dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher 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, eingesetzt werden.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol),

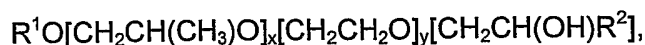
vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach wird/werden in besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ethoxylierte(s) Niotensid(e) eingesetzt, das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten 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 Monohydroxyalkanele oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. 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.

Weitere besonders bevorzugt 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.

Weiter bevorzugte nichtionische Tenside genügen der Formel



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder

verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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 $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

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

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



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.

Weitere bevorzugt als Weichmacher einzusetzende Substanzen können Glycerincarbonat, Propylenglycol und Propylencarbonat sein.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,398 \text{ gcm}^{-3}$, die bei $125\text{--}130^\circ\text{C}$ (0,15 mbar) siedet.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte 1,0597, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte 1,0381 darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von $1,21 \text{ gcm}^{-3}$, der Schmelzpunkt liegt bei -49°C , der Siedepunkt bei 242°C . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

Als zusätzliche Additive, die vorzugsweise in bei Raumtemperatur fester Form vorliegen, sind insbesondere hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Hier bieten sich pyrogene Kieselsäuren wie das handelsübliche Aerosil® oder Fällungskieselsäuren an. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (vorzugsweise hochdisperse) Kieselsäure, Dispersionspulver, hochmolekulare Polyglycole, Stearinsäure und/oder Stearinsäuresalze, und/oder aus der Gruppe der anorganischen Salze wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und/oder aus der Gruppe der Inclusionsbildner wie Urea, Cyclodextrin und/oder aus der Gruppe der Superadsorber wie (vorzugsweise vernetzte) Polyacrylsäure und/oder deren Salze wie Cabloc 5066/CTF sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Die wasserlöslichen Umhüllungen können ihrerseits noch Sprengmittel enthalten, die durch ihre Quellung den Zerfall der Folie beschleunigen. Überdies können diese Substanzen eine „Dochtfunktion“ ausüben, die ein Durchdringen der Umhüllung beim Kontakt mit Wasser beschleunigt und damit die Quellung des in der Portion enthaltenen quellbaren Sprengmittels.

Die wasserlösliche Umhüllung kann aus den vorstehend genannten Materialien bzw. deren Mischungen durch Spritzguß- oder Blasform-Verfahren gewonnen werden. Das Gießen kann dabei sowohl aus der Schmelze als auch aus einer Lösung mit anschließendem Trocknen erfolgen. Auch andere Methoden zur formgebenden Kunststoffverarbeitung sind geeignet. Aus Gründen der Verfahrensökonomie ist es allerdings bevorzugt, daß die wasserlösliche Umhüllung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen aus einem Folienmaterial gebildet wird, dessen Dicke 10 bis $100 \mu\text{m}$, vorzugsweise 20 bis $75 \mu\text{m}$ und insbesondere 30 bis $50 \mu\text{m}$, beträgt.

Je nach gewünschtem Anwendungszweck können die erfindungsgemäßen Portionen unterschiedliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten. Die

wichtigsten Inhaltsstoffe, die in den erfindungsgemäßen Portionen enthalten sein können, werden nachstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen enthalten vorzugsweise Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Textilwaschmitteln Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittelportionen liegt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Nichtionische Tenside wurden weiter oben bereits als optionale Weichmacher für die Umhüllung beschrieben. Dieselben Substanzen lassen sich in den Portionen auch als waschaktive Substanzen einsetzen., so daß auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden kann.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet 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.

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, insbesondere Fettsäuremethylester.

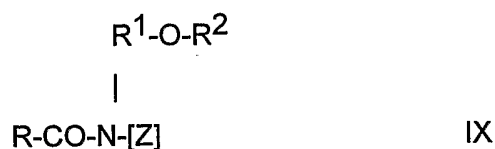
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehenden Formel VIII,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehenden Formel IX,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

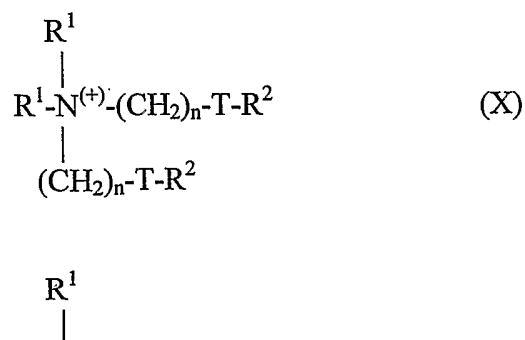
[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

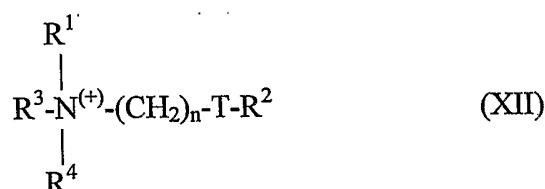
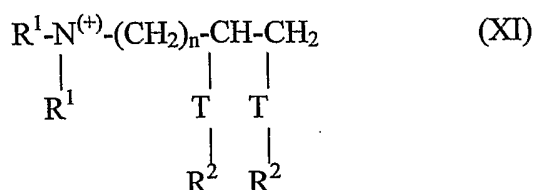
Der Gehalt bevorzugter für die Textilwäsche geeigneter erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittelportionen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% und insbesondere 9 bis 14 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

In maschinellen Geschirrspülmitteln werden vorzugsweise schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. In Waschmitteln haben diese Tenside hingegen eine deutlich höhere Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln X, XI oder XII enthalten:





worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = \text{-CH}_2\text{-}$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der

Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit

vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Textilwaschmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 22 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Phosphate, Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist erfindungsgemäß möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen

vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

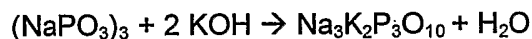
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}-[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:

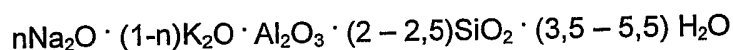


Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

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 löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese

geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren

können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizählig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile,

Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),

- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

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

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter 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.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis

10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform

vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und

Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. 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 sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt.

Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittelportionen für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie

Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 5 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den

nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können — auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit „Anti-Grau-Formel“, Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duftfreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffrischende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholin-acetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decan-diyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyl-N₁,N₁'-methyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,6-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-beta-(p-methoxyphenyl) diguanido-N₅,N₅']-hexane-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-alpha-methyl-beta-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-nitrophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-methylphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4,5-trichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-alpha-(p-chlorophenyl) ethyldiguanido-N₅,N₅'] hexan-dihydrochlorid, omega:omega-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-m-xylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅') dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅') hexan-tetrahydrochlorid, Ethylen-bis-(1-tolyl biguanid), Ethylen-bis-(p-tolyl biguanide), Ethylen-bis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(phenylbiguanid), Ethylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylen-bis (o-diphenylbiguanid), Ethylen-bis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-

(phenylbiguanid), Trimethylen bis (o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethyle- bis-(phenyl biguanide) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrat, Benzoate, Glutarate, Monofluorophosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylol- und Kresolderivate, wie p-Chlormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (z.B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/ oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/ oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4) N^+ X^-$ auf, in der R^1 bis R^4 gleiche oder verschiedene C_1 - C_{22} -Alkylreste, C_7 - C_{28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid

herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pheno-xy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammonium-chloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldi-methylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈-C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkylbenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

Benzalkoniumhalogenide und/ oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat[®] ex Lonza, Marquat[®] ex Mason, Variquat[®] ex Witco/ Sherex und Hyamine[®] ex Lonza, sowie Bardac[®] ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide[®] und Dowicil[®] ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 10X ex Rohm & Haas, Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs.

Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu

verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des

Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen durch eine Reihe von Vorteilen aus: Sie besitzen ein ästhetisches Aussehen, haben Vorteile bei der Handhabung (Convenience), da bei der Anwendung kein Müll zu entsorgen ist, sie vermeiden einen Kontakt des Verbrauchers zu den Wirkstoffen beim Anfassen der Tablette, besitzen hohe mechanische Stabilität und weisen keinen Abrieb sowie keine Krümel auf.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können die erfindungsgemäßen Portionen in der teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung auch Desintegrationshilfsmittel enthalten. Dadurch, daß die Umhüllung an jeder Stelle der Portion dicht an der Oberfläche der teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung anliegt, kann diese, wenn die Zusammensetzung Desintegrationsmittel enthält, durch die sich ausdehnende Zusammensetzung „zerrissen“ werden, so daß der Wasserzutritt zur Zusammensetzung schneller erfolgt. 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 Zusammensetzung enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, daß die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Zusammensetzung schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebene Mechanismus nicht, da die Zusammensetzung 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“.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel kommen beispielsweise Bentonite oder andere quellbare Silikate in Betracht. Auch synthetische Polymere, insbesondere die im Hygienebereich eingesetzten Superabsorber oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, lassen sich einsetzen.

Mit besonderem Vorteil werden als quellfähige Desintegrationshilfsmittel Polymere auf der Basis von Stärke und/oder Cellulose eingesetzt. Diese Basis-Substanzen können allein oder in Mischung mit weiteren natürlichen und/oder synthetischen Polymeren zu quellfähigen Desintegrationsmitteln verarbeitet werden.

Im einfachsten Fall kann ein cellulosehaltiges Material oder reine Cellulose durch Granulierung, Kompaktierung oder andere Anwendung von Druck in Sekundärpartikel überführt werden, welche bei Kontakt mit Wasser quellen und so als Sprengmittel dienen. Als cellulosehaltiges Material hat sich Holzstoff bewährt, der durch thermische oder chemisch-thermische Verfahren aus Hölzern bzw. Holzspänen (Sägespäne, Sägereiabfälle) zugänglich ist. Dieses Cellulosematerial aus dem TMP-Verfahren (thermo mechanical pulp) oder dem CTMP-Verfahren (chemo-thermo mechanical pulp) kann dann durch Anwendung von Druck kompaktiert, vorzugsweise walzenkompaktiert und in Partikelform überführt werden. Selbstverständlich läßt sich völlig analog auch reine Cellulose einsetzen, die allerdings von der Rohstoffbasis her teurer ist. Hier können sowohl mikrokristalline als auch amorphe feinteilige Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

Ein anderer Weg besteht darin, das cellulosehaltige Material unter Zusatz von Granulierhilfsmitteln zu granulieren. Als Granulierhilfsmittel haben sich beispielsweise Lösungen synthetischer Polymere oder nichtionische Tenside bewährt.

Um Rückstände auf mit den erfindungsgemäßen Mitteln gewaschenen Textilien zu vermeiden, sollte die Primärfaserlänge der eingesetzten Cellulose bzw. der Cellulose im cellulosehaltigen Material unter 200 µm liegen, wobei Primärfaserlängen unter 100 µm, insbesondere unterhalb von 50 µm bevorzugt sind. Die Sekundärpartikel besitzen

idealerweise eine Partikelgrößenverteilung, bei der mehr als 90 Gew.-% der Partikel Größen oberhalb von 200 µm haben. Ein gewisser Staubanteil kann zu einer verbesserten Lagerstabilität der damit hergestellten Portionen beitragen. Anteile eines Feinstaubanteils von kleiner 0,1 mm bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 8 Gew.% können in den erfindungsgemäß eingesetzten Sprengmittelgranulaten vorhanden sein.

Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann in einer vorteilhaften Ausführung 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate liegen typisch im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l.

Wie bereits ausgeführt, lassen sich auch cellulosebasierte Desintegrationshilfsmittel einsetzen, welche neben Cellulose andere Wirk- oder Hilfsstoffe beinhalten. Geeignet sind hier beispielsweise verdichtete Sprengmittelgranulat aus 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere, modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate, 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels in Form eines Polymerisates bzw. Copolymerisates der (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, sowie 0 - 7 Gew.% mindestens eines flüssigen, mit Wasser gelbildenden Tensides. Diese Sprengmittel weisen vorzugsweise einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % auf.

Der Anteil der Cellulose in solchen Sprengmittelgranulaten liegt zwischen 60 bis 99 Gew%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew%. In diesen Sprengmitteln lassen sich auch regenerierte Cellulosen wie Viskose verwenden. Besonders regenerierte Cellulosen in Pulverform zeichnen sich durch eine sehr gute Wasseraufnahme aus. Das Viskosepulver kann dabei aus geschnittenen Viskosefaser oder durch Fällung der gelösten Viskose hergestellt werden. Auch durch Elektronenstrahl abgebaute niedermolekulare Cellulose ist beispielsweise zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate geeignet.

Weiterhin können die erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmittelportionen enthaltenen quellfähigen Desintegrationshilfsmittel in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie

carboxymethylmodifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxpropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxpropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, gegebenenfalls kombiniert mit einer Modifizierung die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind

Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat-, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

Als Bindemittel in bevorzugten Desintegrationshilfsmittelgranulaten werden Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren verwendet. Die Polymerisate sind ausgewählt aus der Gruppe Homopolymeren der (Meth)acrylsäure, aus der Gruppe der Copolymeren mit folgenden Monomerkomponenten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und/oder ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Acrylestern und/oder Vinylestern und/oder Vinylethern bzw. deren Verseifungsprodukten und/oder Vernetzern und/oder Pfropfgrundlagen auf Basis von Polyhydroxverbindungen.

Als besonders geeignet haben sich unvernetzte Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie etwa Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt. Als gut geeignete Bindemittel haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, aufgebaut aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und gegebenenfalls voll oder teilweise verseiften Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Polyhydroxyeinheiten, wie etwa Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren.

Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver angewendet werden. Die Bindemittelpolymerisate liegen vorzugsweise in teil bzw. vollneutralisierter Form vor, wobei die Salzbildung vorzugsweise mit Kationen von Alkalimetallen, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen erfolgt.

Der Anteil der Polymeren/Copolymeren in bevorzugten Sprengmitteln liegt zwischen 1 und 40 Gew%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew%. Polymergehalte oberhalb 15% im Sprengmittel führen zu härteren Sprengmittelgranulaten, während Polymergehalte unter 1% zur Bildung weicher Granulate neigen, die weniger abriebbeständig sind.

Geeignete Polymerbindemittel sind auch vernetzte Polymere aus (Meth)acrylsäure. Sie werden bevorzugt als feinteilige Pulver angewendet und weisen bevorzugt mittlere Teilchengrößen von 0,045 mm bis 0,150 mm auf und werden bevorzugt mit 0,1 bis 10 Gew. % eingesetzt. Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 0,150 mm ergeben zwar auch gute Sprengmittelgranulate, führen aber nach dem Auflösen der mit den Granulaten hergestellten Portionen zu visuell als Teilchen sichtbaren Quellkörpern, die sich beispielsweise im Falle von Textilwäschen deutlich sichtbar auf dem Textilgut in

störender Weise ablagern. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung stellt die Kombination von löslichen Poly(meth)acrylat Homo- und Copolymeren und den zuvor genannten feinteiligen vernetzten Polymerteilchen dar.

Als weiteren Bestandteil enthalten bevorzugt eingesetzte Sprengmittelgranulate ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside, die in Mengen bis zu 7 Gew. %, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew. % vorhanden sein können. Wenn der Tensidgehalt im Sprengmittel zu hoch ist, resultieren neben einer erhöhten Abrasion der damit gefertigten Portionen auch schlechtere Quelleigenschaften.

Die nichtionischen Tenside werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Desintegrationshilfsmittel zeichnen sich durch eine besondere Quellkinetik aus, wobei sich die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear ändert, sondern nach sehr kurzer Zeit bereits ein sehr hohes Niveau erreicht. Von besonderem Interesse ist dabei das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser. Das spezifische Wasseraufnahmevermögen bevorzugt eingesetzter Desintegrationshilfsmittel kann gravimetrisch bestimmt werden und beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %

Die Flüssigkeitsaufnahme (auch als spezifische Porosität bezeichnet) bevorzugter Sprengmittel liegt in einem Bereich von über 600 ml/kg, vorzugsweise von über 750 ml/kg, insbesondere im Bereich 800 bis 1000 ml/kg.

Die Herstellung granulierter Sprengmittelgranulate erfolgt zunächst durch Mischen der Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firmen Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt.

Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z. B. glatt oder profiliert,

verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktates erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten bzw. Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Im Trocknungsvorgang können bevorzugte Wassergehalte von 2 - 8 Gew%, bevorzugt 2,5 - 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 - 5 Gew.% eingestellt werden. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 - 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 - 100°C) geeignet.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel sind weiterhin Coprozessate geeignet, welche aus Polysaccharidmaterial und unlöslichen Sprengmitteln gewonnen werden. Als Polysaccharidmaterialien sind hier die oben genannten Substanzen aus den Gruppen pulverförmige Cellulose, mikrokristalline Cellulose und Gemischen davon besonders geeignet; als unlösliches Sprengmittel kommen hier insbesondere unlösliches Polyacrylsäure-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylamid-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylsäure-Polyacrylamid-Copolymerisat und Gemische davon in Betracht.

Der Gehalt der einzelnen Komponenten in diesen Sprengmitteln kann innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise von 1 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 99 Gew.-% Cellulose. Bevorzugt wird ein Gehalt von 3 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 97 Gew.-% Cellulose. Noch mehr bevorzugt wird ein Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 70 bis 95 Gew.-% Cellulose. Wahlweise können diesem Sprengmittel noch geringe Mengen weiterer Zerfallshilfsstoffe, beispielsweise

diverse Stärken, Brausemischungen z.B. aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogensulfat, usw. zugesetzt werden, wobei diese Mengen durch entsprechende Abzüge bei der Menge Cellulose ausgeglichen d.h. kompensiert werden.

Dieses geeignete Sprengmittel kann durch Coprozessierung einer wie oben definierten Cellulose mit einem wie oben definierten unlöslichen Sprengmittel durch feuchtes oder trockenes Verdichten unter Druck erhalten werden. Unter dem Begriff "Coprozessierung" wird hier ein trockenes Verdichten z.B. zwischen gegenläufigen Kompaktierwalzen bei Drücken von 20-60 kN, vorzugsweise von 30-50 kN, oder ein feuchtes Verdichten nach Zusatz von Wasser, durch Kneten oder Pressen von feuchtplastischen Massen durch ein Sieb, eine Lochscheibe oder über einen Extruder und abschliessendem Trocknen verstanden.

Zusammenfassend ist eine erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bevorzugt, bei denen die in ihnen enthaltenen teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthalten.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmittletabletten durch eine Reihe von Vorteilen aus: Sie haben gegenüber herkömmlichen Tabletten eine deutlich schnellere Desintegration und Löslichkeit und lassen sich damit besser einspülen. Darüber hinaus besitzen sie ein ästhetisches Aussehen, haben Vorteile bei der Handhabung (Convenience), da bei der Anwendung kein Müll zu entsorgen ist, sie vermeiden einen Kontakt des Verbrauchers zu den Wirkstoffen beim Anfassen der Portion, besitzen hohe mechanische Stabilität und weisen keinen Abrieb sowie keine Krümel auf. Gegenüber herkömmlichen portionierten Wasch- oder Reinigungsmitteln weisen sie einen höheren Grad an Kompaktheit auf und sind deutlich stabiler und damit handhabungssicherer.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmittelportionen. Dieses ist durch die Schritte

- a) Auflegen einer wasserlöslichen Folie auf ein Form(en)werkzeug, Tiefziehen und/oder Eindrücken der Folie;
 - b) Einbringen von teilchenförmigem Wasch- oder Reinigungsmittel in die Form(en);
 - c) Auflegen einer weiteren wasserlöslichen Folie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(n) in der/den Form(en);
 - d) Versiegeln und optionales Schneiden der Folien
- gekennzeichnet.

Hierbei können die Formwerkzeuge als Einzeleinheiten gestaltet sein, es ist aber auch möglich und aus Gründen der Verfahrensökonomie bevorzugt, Formwerkzeuge einzusetzen, die eine Vielzahl von Formen aufweisen. Über diese Formen wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine wasserlösliche Folie gelegt, die nachfolgend durch Tiefziehen und/oder Eindrücken der Folie in die Form mit einer Kavität zur Aufnahme der teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung versehen wird.

Alternativ kann die Folie beim Tiefziehen und/oder Eindrücken erwärmt werden, um diesen Vorgang zu erleichtern. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einbringen des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels in Schritt b) durch Anwärmen der Folie und/oder Anlegen eines Vakuums unterstützt wird.

Die Folie kann auch durch die Dosierung der teilchenförmigen Zusammensetzung in Schritt b) in die Form eingedrückt werden. Dies ist beispielsweise möglich, indem ein ringförmiges Werkzeug auf die über die Form gelegte Folie aufgesetzt und die teilchenförmige Zusammensetzung durch dieses Rohr in die Form dosiert wird. Hierbei kann die Folie entweder aufgrund der Masse der Zusammensetzung in die Form einsinken, der Dosiervorgang kann aber auch durch ein Hineindrücken der Zusammensetzung in die Form, beispielsweise durch einen Stempel im rohrförmigen Dosierer, unterstützt werden. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen das Einbringen des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels in Schritt b) durch Aufsetzen einer

rohrförmigen Führung und Einbringen in die Form(en) mit Hilfe eines Stempels erfolgt, sind bevorzugt.

Die teilchenförmige Zusammensetzung kann auch leicht vorverdichtet werden, um die möglichst vollständige Ausfüllung der Form zu gewährleisten. Wenn mehrphasige Portionen hergestellt werden sollen, gewährleistet das Andrücken der zuerst eindosierten teilchenförmigen Zusammensetzung eine plane Grenzfläche zwischen den beiden Schichten. Optisch sind solche zweiphasigen Portionen eng an die bekannten Zweischichttabletten angelehnt. Dabei werden die Kräfte zum Andrücken der teilchenförmigen Zusammensetzung allerdings so gewählt, daß der Bereich der elastischen Verformung nicht verlassen wird. Der Dosierdruck führt also nicht zu einem Zusammensintern der Partikel (wie dies bei einer Tablettierung der Fall wäre), sondern nur zur Beseitigung von Schüttguthohlräumen und zu einer planen Oberfläche. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das teilchenförmige Vorgemisch mit Hilfe des Stempel leicht verdichtet wird, wobei Verdichtungskräfte unterhalb von 1 kN bevorzugt sind.

Leicht vorverdichtete teilchenförmige Zusammensetzungen können auch vor dem Absiegelvorgang aus der Form heraus leicht angehoben werden, ohne sofort zu zerbrechen – dies kann für die Position der späteren Siegelnaht vorteilhaft genutzt werden, siehe unten.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) auf das erste vorverdichtete teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel ein weiteres teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel dosiert wird. Hierdurch lassen sich optisch reizvolle Portionen herstellen.

Die Höhe der Form bestimmt die Position der später erzeugten Siegelnaht. Über die in Schritt b) befüllte Form wird ein zweites Blatt der Folie gelegt und anschließend mit einem Siegelwerkzeug gespannt und mit der unteren Folie zusammengesiegelt.

Wenn die in die Form eindosierte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung bündig mit der Formoberseite abschließt, entsteht die Siegelnaht als „Krempe“ an einer Stirnfläche der Portion. Hier kann zur Siegelung eine einfache Platte benutzt werden, die

allerdings den Nachteil besitzt, daß auch die Folie, die die Oberseite der Portion bedeckt, dem Wärmeeinfluß ausgesetzt wird.

Alternativ kann man die Siegelnaht aber auch so gestalten, daß sie an der Mantelfläche der Portion entlangläuft. In diesem Fall steht die Portion aus der Form heraus, und der über den aus der Form herausstehenden Teil der Portion wird mit einer weiteren Folie belegt. Die Siegelung kann nunmehr nicht mit einem plattenartigen Siegelwerkzeug erfolgen; sondern erfolgt mit einem ringförmigen Werkzeug. Diese Verfahren hat den Vorteil, daß die Absenkung des ringförmigen Siegelwerkzeugs die obere Folie zusätzlich straff spannt. Zudem ist die Wärmeeinwirkung auf die Portion gegenüber eine „Heizplatte“ deutlich reduziert.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Portion(en) in Schritt b) nach dem Einlegen in die Form(en) nicht bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, sondern aus ihr herausragt/-ragen., wobei in bevorzugten Verfahren die Versiegelung mit (einem) ringförmigen Siegelwerkzeug(en) erfolgt, das/die (eine) Öffnungsfläche(en) aufweist/-weisen, durch die die Portion(en) hindurchpaßt/-passen.

Der Begriff „ringförmiges Siegelwerkzeug“ ist dabei nicht auf kreisrunde „Ringe“ im engeren Sinne beschränkt. Vielmehr umfaßt dieser Begriff auch rechteckige oder quadratische, ovale, dreieckige oder andere, auch völlig irreguläre Formen. Das ringförmige Siegelwerkzeug muß lediglich der Form der einzusiegelnden Portionen derart angepaßt sein, daß es über die Portion gestülpt werden kann. Idealerweise liegt es dabei über die gesamte Mantelfläche der Portion dicht an der Mantelfläche an.

Bei dieser Verfahrensvariante ist es ästhetisch nachteilig, daß die Siegelnaht absteht. Einmal ist sie dem ästhetischen Erscheinungsbild des Produktes abträglich, zum anderen könnte sie dem Verbraucher suggerieren, daß die Umhüllung vor der Anwendung des Produktes entfernt werden müßte. Diese kann durch einen weiteren Verfahrensschritt beseitigt werden, indem sie mit einem ringförmigen Siegelwerkzeug an die Mantelfläche der Portion angelegt und festgesiegelt wird.

Daher enthält eine andere Ausführungsform keine abstehende Siegelnaht. Diese wird entweder so auf der Mantelfläche angelegt, daß sie nicht oder nur kaum erkennbar ist oder es wird ein Verfahren zum Einbringen der teilchenförmigen Zusammensetzung in die Umhüllung angewandt, das keine abstehende Siegelnaht erkennen läßt.

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensvariante zur Herstellung von Umhüllungen mit nicht oder kaum erkennbarer Naht sieht daher vor, die Siegelnaht während der Einsiegelung an die Mantelfläche der Portion anzusiegeln. Dieses bevorzugte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Portion(en) in Schritt b) nach dem Einbringen der teilchenförmigen Zusammensetzung(en) in die Form(en) bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, wobei die Portion(en) während des Siegelschritts d) angehoben wird/werden, wodurch die Siegelnaht an die Mantelfläche der Portion(en) angesiegelt wird.

Hierbei wird die Oberfolie, die auf der Form, in der sich Unterfolie und Portion befinden, mit einem ringförmigen Siegelwerkzeug, das auf seiner Innenseite auf Siegeltemperatur gebracht wurde, auf der Oberseite der Form angedrückt, die Portion wird aus der Form durch das Siegelwerkzeug hindurch herausgeschoben, wobei das Siegelwerkzeug außen an die Mantelfläche der Portion angedrückt wird und Ober- und Unterfolie miteinander verschweißt. Dabei entsteht eine kaum sichtbare Naht.

Eine weitere Verfahrensvariante sieht vor, die teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zunächst entweder nach den vorstehend offenbarten Verfahren oder nach herkömmlichen Einpackverfahren des Standes der Technik in wasserlösliche Folien zu verpacken und die Folienverpackung danach aufzuschrumpfen. Diese Schrumpffolie ist eine Folie, die gereckt wurde und sich bei Erwärmung wieder kontrahiert. Hierbei ist es möglich, sehr eng an der Oberfläche der Portion anliegende Umhüllungen zu erzeugen.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Folie(n) in den Schritten a) und c) vorgereckte Folien eingesetzt werden, die in Schritt d) oder anschließend daran auf die Portion(en) aufgeschrumpft werden.

Ein weiteres Verfahren zur engen Umhüllung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen mit wasserlöslicher Folie besteht darin, Formwalzen einzusetzen, welche Vertiefungen aufweisen, in die die betreffende Menge der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung hineinpaßt. Der Einsatz von Formwalzen ermöglicht mehrerer Verfahrensvarianten. Zum einen können „Häufchen“ der teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung auf einem Band aus wasserlöslicher Folie abgelegt und transportiert werden, mit einer weiteren wasserlöslichen Folie bedeckt und an einer bestimmten Stelle der Apparatur mit einer siegelnden Formwalze versiegelt werden. Alternativ kann die zweite wasserlösliche Folie auch erst in der Nähe der siegelnden Formwalze zugeführt werden.

Eine umgekehrte Verfahrensvariante besteht darin, eine wasserlösliche Folie auf eine Formwalze aufzubringen, den folienbedeckten Formen eine teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zuzuführen und an einer anderen Stelle zugeführte wasserlösliche Folie aufzusiegeln.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren nutzen eine Formwalze in Verbindung mit einer Ebene. Vorteilhafterweise können aber auch zwei gegenläufige Formwalzen benutzt werden, wobei die Formen idealerweise jeweils die Hälfte einer teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung aufnehmen können. Ein auf diese Weise durchgeführtes Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Wasch- oder Reinigungsmittelportionen ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei Folien aus wasserlöslichem Material durch ein Paar gegenläufiger Formwalzen geführt werden, welche Vertiefungen aufweisen, wobei

- a) die Folien durch die Formwalzen am Rand einer Vertiefung aneinandergesiegelt werden;
- b) ein oder mehrere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel zwischen die beiden aneinandergesiegelten Folien eingebracht wird/werden;
- c) die Walzen das/die folienbedeckte(n) Wasch- oder Reinigungsmittel in einer Vertiefung aufnehmen und dabei mit der Folie überziehen;
- d) die folienbedeckte Portion am anderen Rand der Vertiefung durch die Formwalze abgesiegelt wird.

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung großer Stückzahlen erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten.

Die erwähnten und weitere Vorteile werden anschaulich verdeutlicht bei der Beschreibung von Ausführungsbeispielen, die in der beigefügten Zeichnung dargestellt sind. Darin zeigt

- Fig. 1 eine Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 2 eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Anspruch 15.

In Fig. 1 a) ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in geschnittener Seitenansicht dargestellt. Über eine Form 1 wurde eine Folie 3 gelegt, welche in die Form hineingedrückt bzw. durch Tiefziehen in sie hineingezogen wurde.

Fig. 1 b) zeigt ein späteres Verfahrensstadium, bei dem ein ringförmiges Dosierwerkzeug über die folienbedeckte Form geführt wurde. Eine erste teilchenförmige Zusammensetzung 2 wurde in die Form eindosiert und mit Hilfe eines Stempels 7 leicht vorverdichtet, um eine gerade Fläche bereitzustellen. Eine zweite teilchenförmige Zusammensetzung 6 wurde auf die vorverdichtete Zusammensetzung 2 aufdosiert und wird mit Hilfe des Stempels 7 ebenfalls in die Form eingedrückt.

In Figur 1 c) ist die Portion bereits mittels eines Siegelwerkzeugs versiegelt worden, wobei die Siegelnaht 5 gut zu erkennen ist. Das Siegelwerkzeug, das in Figur 1 nicht dargestellt ist, kann entweder plan oder aber ringförmig sein, wobei auch das Dosierwerkzeug 4 als Multifunktionswerkzeug, d.h. Dosier- und Siegelwerkzeug ausgestaltet sein kann.

In Fig. 2 ist die Verfahrensvariante gemäß Anspruch 15 in geschnittener Seitenansicht dargestellt. In Fig. 2 a) wurde über eine Form 1 eine Folie 3 gelegt, welche durch Eindrücken oder Anlegen von Vakuum in die Form hineingedrückt wurde. Dosierung und Vorverdichten zweier teilchenförmiger Zusammensetzungen sind in diesem Fall bereits erfolgt. Die Oberseite der teilchenförmigen Zusammensetzung schließt hier mit dem Formrand bündig ab.

In Fig. 2 b) wird die mit der Folie 3 und den zwei Zusammensetzungen 2 und 6 befüllte Form 1 mit einer weiteren Folie 3 abgedeckt und die Folien 3 mit Hilfe eines Siegelwerkzeugs 4 verschweißt und eng an die Portion angelegt. Das Siegelwerkzeug 4 ist in dieser Abbildung als ringförmiges Siegelwerkzeug dargestellt, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Tablette 2 aber vermeidet.

Fig. 2 c) zeigt, daß die Portion 2 während des Siegelvorgangs aus der Form 1 heraus angehoben wird, wodurch die Siegelnaht 5 an die Portion angelegt wird, was zu einer glatten Mantelfläche der umhüllten Portion 2 führt. Dies ist in geschnittener Seitenansicht in Fig. 2 d) nochmals dargestellt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen in Haushaltswaschmaschinen oder -geschirrspülmaschinen.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen treten insbesondere bei der Dosierung über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen zu Tage. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelportionen als einspülkammerdosierbare Waschmittelportionen für Haushaltswaschmaschinen.

Bezugszeichenliste

- 1 Form
- 2 erste teilchenförmige Zusammensetzung
- 3 Folien
- 4 Dosier- und Siegelwerkzeug
- 5 Siegelnaht
- 6 zweite teilchenförmige Zusammensetzung
- 7 Stempel

Beispiele:

Es wurde auf folgende Weise eine Folie aus Hydroxypropyl-Methylcellulose hergestellt:

- Herstellen einer 8%-igen Lösung von MHPC 25 (Hercules) mit 30% (bezogen auf MHPC) PEG 400 als Weichmacher.
- Ausrakeln mit einem 400 µm-Rakel
- Trocknen bei 50°C
- Ablösen vom Substrat

Es entstand ein transparenter, glänzender Film mit einer Dicke von 30 µm.

Dieser Film wurde in den nachfolgenden Beispielen zur Umhüllung von teilchenförmigen Waschmitteln verwendet.

Beispiel 1:

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltene Folie wurde über eine Form gelegt und mit einem Stempel in die Form hineingedrückt. Die mit der bedeckte Form wurde mit den Vorgemischen für eine handelsübliche Persil®-Waschmitteltablette befüllt, wobei die teilchenförmigen Zusammensetzungen nach dem Eindosieren in die Form mit einer Kraft von 200 N angedrückt wurden. Die mit der Folie und den Zusammensetzungen befüllte Form wurde mit einer weiteren identisch zusammengesetzten Folie abgedeckt und die Folien mit Hilfe eines ringförmigen Siegelwerkzeugs, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Portion aber vermeidet, verschweißt und eng an die Portion angelegt.

Analog wurden mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens die Portionen mit eng anliegenden Folien folgender Typen versehen:

- Synthana PT 40, PT 30
- Hydrolene (Idroplast) LFT 30, LFT 25, LFT 40

Im folgenden wurden die Zerfallszeiten dieser Portionen im Vergleich zu nicht umhüllten handelsüblichen Persil®-Tabletten bestimmt. Dazu wurden von jeweils 2 gleichartigen Portionen bzw. Tabletten die Zerfallszeiten nach Eintauchen in Wasser mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Die Zerfallszeiten beim Eintauchen in Wasser lagen bei den unumhüllten Tabs zwischen 10 und 20 s. Die Zerfallszeiten der umhüllten Portionen lagen zwischen 6 s und 8 s. Man erkennt, daß die Zerfallszeiten durch den Wegfall des Preßvorgangs deutlich verkürzt werden.

Die beschriebenen umhüllten Portionen wurden in die Einspülschublade einer handelsüblichen Waschmaschine gegeben (Miele W 918) und ein Normalwaschprogramm gestartet. Sämtliche Portionen spülten rückstandsfrei ein.

Beispiel 2:

Aus den gleichen Folien und Zusammensetzungen wie in Beispiel 1 wurden Portionen nach der Verfahrensvariante des Anspruchs 15 umhüllt.

Nach dem Auskleiden der Form mit Folie, dem Eindosieren der teilchenförmigen Zusammensetzungen und dem Adecken mit einer zweiten Folie wurden die Folien mit Hilfe eines ringförmigen Siegelwerkzeugs, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Portion aber vermeidet, verschweißt und eng an die Portion angelegt. Beim Siegelvorgang wurde die Portion aus der Form heraus angehoben, so daß die Siegelnaht an die Mantelfläche der Portion angesiegelt wurde.

Im folgenden wurden die Zerfallszeiten dieser Portionen gegenüber handelsüblichen Persil®-Tabletten ohne Umhüllung bestimmt. Dazu wurden von jeweils 2 gleichartigen Portionen bzw. Tabletten die Zerfallszeiten nach Eintauchen in Wasser mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Die Zerfallszeiten beim Eintauchen in Wasser lagen bei den unumhüllten Tabs zwischen 10 und 20 s. Die Zerfallszeiten der umhüllten Portionen lagen zwischen 6 s und 8 s.

Die beschriebenen Portionen wurden in die Einspülschublade einer handelsüblichen Waschmaschine gegeben (Miele W 918) und ein Normalwaschprogramm gestartet. Sämtliche Portionen spülten rückstandsfrei ein.

Patentansprüche:

1. Wasch- oder Reinigungsmittelportion aus teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung in engem Kontakt an der Wasch- oder Reinigungsmittelportion anliegt.
2. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen dem teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel und der wasserlöslichen Umhüllung über die gesamte Fläche der verpackten Wasch- oder Reinigungsmittelportion 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.
3. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf das teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.
4. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, insbesondere MC, HEC, HPC, HPMC und/oder CMC, und/oder Copolymere sowie deren Mischungen, umfaßt.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.

7. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis MG(50%) zu MG(90%) zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfaßt, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelportion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung aus einem Folienmaterial gebildet wird, dessen Dicke 10 bis 100 µm, vorzugsweise 20 bis 75 µm und insbesondere 30 bis 50 µm, beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Auflegen einer wasserlöslichen Folie auf ein Form(en)werkzeug, Tiefziehen und/oder Eindrücken der Folie;
 - b) Einbringen von teilchenförmigem Wasch- oder Reinigungsmittel in die Form(en);
 - c) Auflegen einer weiteren wasserlöslichen Folie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(n) in der/den Form(en);
 - d) Versiegeln und optionales Schneiden der Folien.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einbringen des teilchenförmigen Wasch- oder

Reinigungsmittels in Schritt b) durch Anwärmen der Folie und/oder Anlegen eines Vakuums unterstützt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbringen des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels in Schritt b) durch Aufsetzen einer rohrförmigen Führung und Einbringen in die Form(en) mit Hilfe eines Stempels erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch mit Hilfe des Stempel leicht verdichtet wird, wobei Verdichtungskräfte unterhalb von 1 kN bevorzugt sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) auf das erste vorverdichtete teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel ein weiteres teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel dosiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das/die teilchenförmige(n) Wasch- oder Reinigungsmittel in Schritt b) nach dem Einbringen in die Form(en) bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, wobei die Portion während des Siegelschritts d) angehoben wird, wodurch die Siegelnaht an die Mantelfläche der umhüllten Portion angesiegelt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelung mit (einem) ringförmigen Siegelwerkzeug(en) erfolgt, das/die (eine) Öffnungsfläche(en) aufweist/-weisen, durch die die Portionen hindurchpaßt/-passen.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Folie(n) in den Schritten a) und c) vorgereckte Folien eingesetzt werden, die in Schritt d) oder anschließend daran auf das/die teilchenförmige(n) Wasch- oder Reinigungsmittel aufgeschrumpft werden.
18. Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Wasch- oder Reinigungsmittelportionen, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Folien aus

wasserlöslichem Material durch ein Paar gegenläufiger Formwalzen geführt werden, welche Vertiefungen aufweisen, wobei

- a) die Folien durch die Formwalzen am Rand einer Vertiefung aneinandergesiegelt werden;
- b) ein oder mehrere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel zwischen die beiden aneinandergesiegelten Folien eingebracht wird/werden;
- c) die Walzen das/die folienbedeckte(n) Wasch- oder Reinigungsmittel in einer Vertiefung aufnehmen und dabei mit der Folie überziehen;
- d) die folienbedeckte Portion am anderen Rand der Vertiefung durch die Formwalze abgesiegelt wird.

19. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmittelportionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Haushaltswaschmaschinen oder -geschirrspülmaschinen.

20. Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmittelportionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als einspülkammerdosierbare Waschmittelportionen für Haushaltswaschmaschinen.

Fig. 1

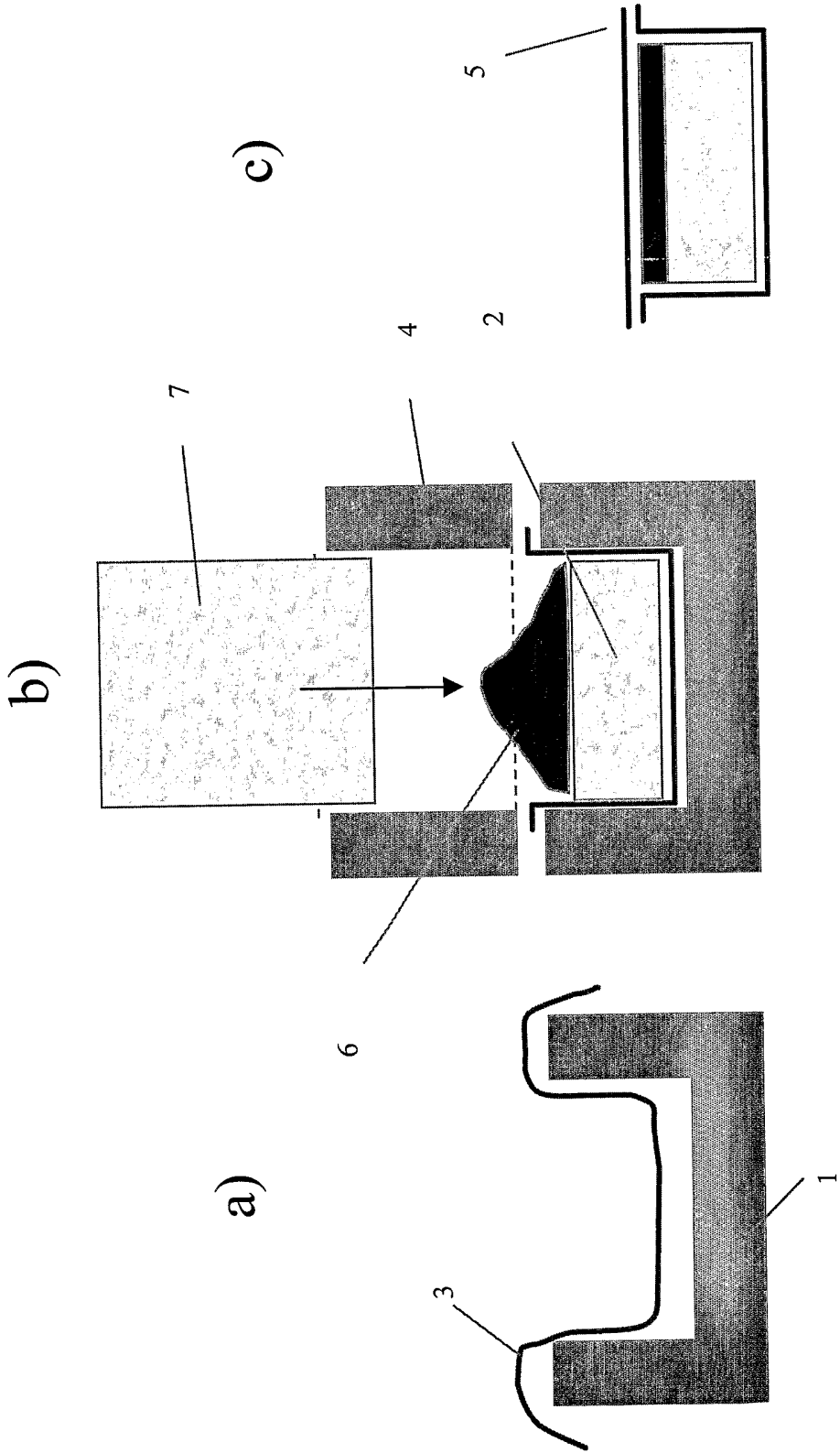
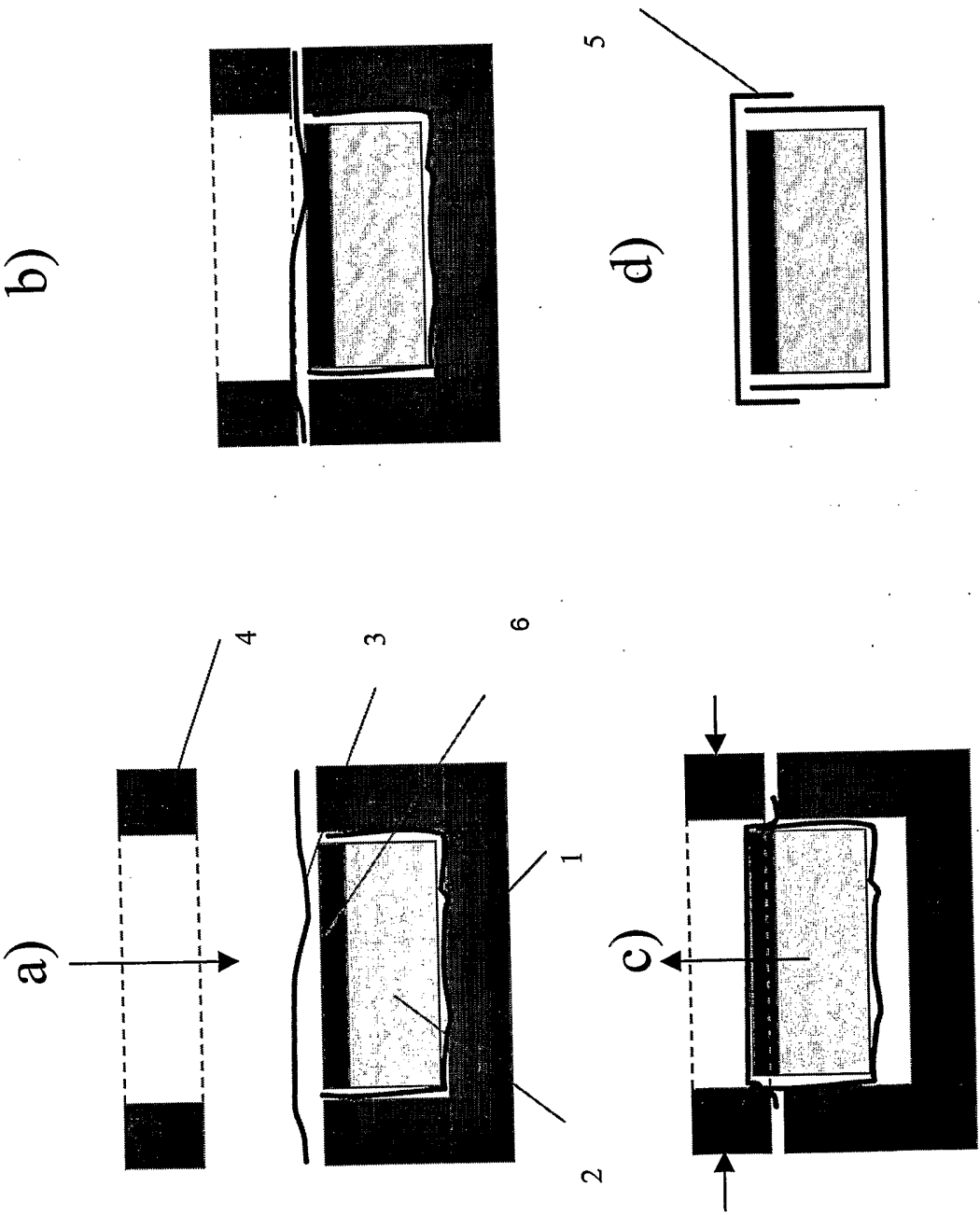


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/06 C11D17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29C B65D C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 361 685 A (PROCTER & GAMBLE) 31 October 2001 (2001-10-31) page 2, line 7 - line 27 page 9, line 21 -page 10, line 20; claims; examples	1, 3-6, 9-12, 16, 19, 20
X	WO 97 35955 A (KAERCHER GMBH & CO) 2 October 1997 (1997-10-02) page 5, last paragraph -page 6, paragraph 1; claims 1-6	1, 3, 4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2003

Date of mailing of the international search report

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07635

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2361685	A	31-10-2001	AU	4561401 A	12-11-2001
			AU	4735901 A	12-11-2001
			BR	0110257 A	07-01-2003
			BR	0110322 A	07-01-2003
			CA	2404675 A1	08-11-2001
			CA	2404681 A1	08-11-2001
			CN	1426456 T	25-06-2003
			CN	1426458 T	25-06-2003
			EP	1276845 A1	22-01-2003
			EP	1276846 A2	22-01-2003
			GB	2361690 A	31-10-2001
			JP	2003531951 T	28-10-2003
			JP	2003531782 T	28-10-2003
			WO	0183658 A2	08-11-2001
			WO	0183668 A1	08-11-2001
			US	2003050210 A1	13-03-2003
			US	2003092590 A1	15-05-2003
WO 9735955	A	02-10-1997	WO	9735955 A1	02-10-1997
			AT	195336 T	15-08-2000
			AU	724055 B2	14-09-2000
			AU	5397596 A	17-10-1997
			DE	59605732 D1	14-09-2000
			DK	888448 T3	20-11-2000
			EP	0888448 A1	07-01-1999
			NO	984347 A	20-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07635

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/06 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B65D C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^c	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 361 685 A (PROCTER & GAMBLE) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 27 Seite 9, Zeile 21 -Seite 10, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele ---	1,3-6, 9-12,16, 19,20
X	WO 97 35955 A (KAERCHER GMBH & CO) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Seite 5, letzter Absatz -Seite 6, Absatz 1; Ansprüche 1-6 -----	1,3,4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2361685 A	31-10-2001	AU 4561401 A	12-11-2001
		AU 4735901 A	12-11-2001
		BR 0110257 A	07-01-2003
		BR 0110322 A	07-01-2003
		CA 2404675 A1	08-11-2001
		CA 2404681 A1	08-11-2001
		CN 1426456 T	25-06-2003
		CN 1426458 T	25-06-2003
		EP 1276845 A1	22-01-2003
		EP 1276846 A2	22-01-2003
		GB 2361690 A	31-10-2001
		JP 2003531951 T	28-10-2003
		JP 2003531782 T	28-10-2003
		WO 0183658 A2	08-11-2001
		WO 0183668 A1	08-11-2001
		US 2003050210 A1	13-03-2003
		US 2003092590 A1	15-05-2003
WO 9735955 A	02-10-1997	WO 9735955 A1	02-10-1997
		AT 195336 T	15-08-2000
		AU 724055 B2	14-09-2000
		AU 5397596 A	17-10-1997
		DE 59605732 D1	14-09-2000
		DK 888448 T3	20-11-2000
		EP 0888448 A1	07-01-1999
		NO 984347 A	20-11-1998